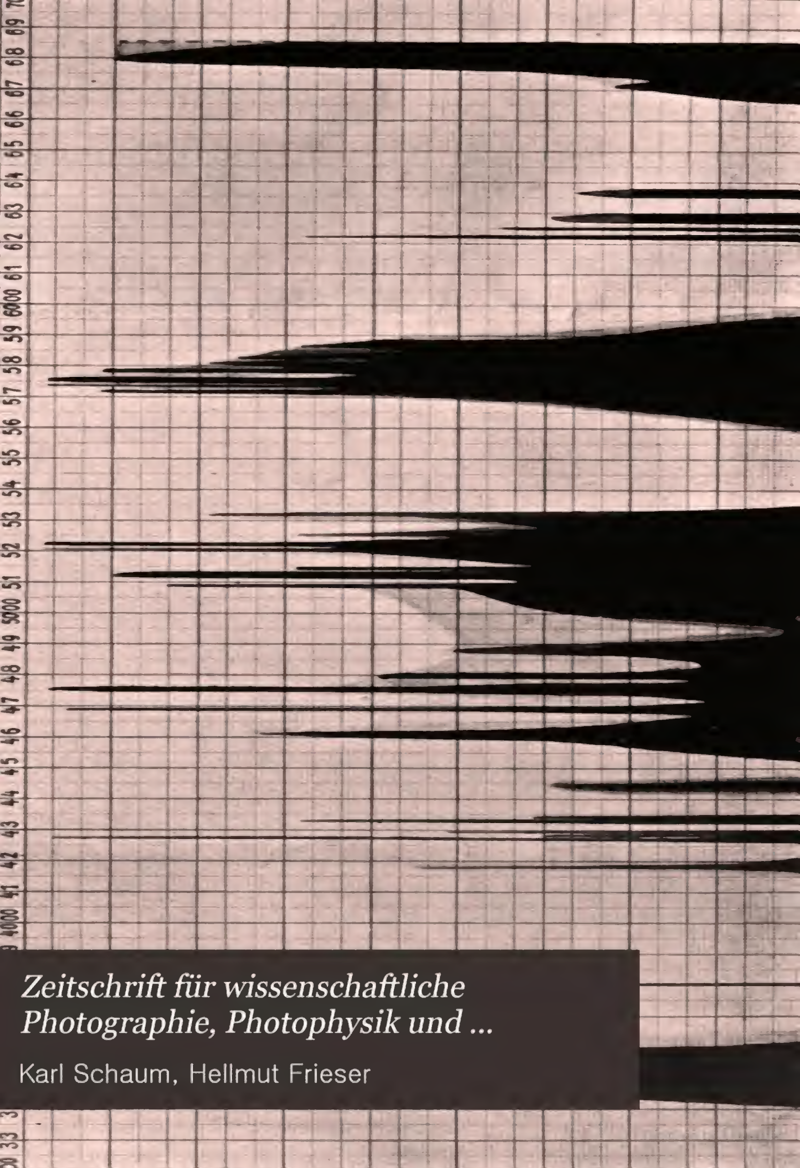
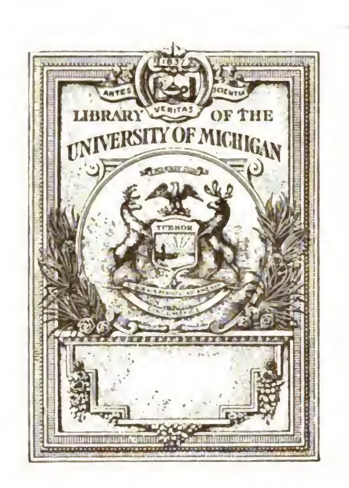

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und ...
Karl Schaum, Hellmut Frieser


ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN




OTTO HARRASSOWITZ
LIBRARY AGENT
LEIPZIG

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Marburg a. L.

BAND III.

Mit drei Tafeln.



Leipzig, 1905.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des III. Bandes.

(Februar 1905—Februar 1906.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen und Referate.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen und Referate sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 1.

Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.[1])

Von P. Drude.

I. *Durchsichtige Körper.* Nach der Elektronentheorie erklären sich die optischen Eigenschaften eines Körpers (Brechungsindex n und Dispersion) dadurch, daß jedes Atom eine gewisse Zahl schwingungsfähiger Elektronen enthält, die durch eine einfallende Lichtwelle (elektrisches Wechselfeld) ins Mitschwingen versetzt werden Die Theorie liefert die (mit der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel identische) Formel:

$$n^2 = 1 + \sum \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h}{1 - \frac{\lambda_h^2}{\lambda^2}} \qquad (1.)$$

worin $\mathfrak{N}_h$ bezeichnet die Anzahl schwingungsfähiger Elektronen einer bestimmten ($h$ten) Gattung im Kubikzentimeter, λ_h die (im Vakuum gemessene) Wellenlänge ihrer Eigenschwingung, λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts, ϑ_h ein gewisser Koeffizient, der als Beweglichkeit des Elektrons bezeichnet werden könnte, d. h. der $\left(\text{abgesehen vom Zahlenfaktor } \frac{1}{4\pi}\right)$ angibt, um wieviel ein Elektron der Ladung 1 durch eine elektrische Kraft 1 aus der Ruhelage herausgezogen wird.

In der Formel (1) ist die Σ auf alle etwa vorhandenen, verschiedenartigen Elektronengattungen zu erstrecken.

Zum Verständnis der Formel (1) bemerke man, daß der durchsichtige betreffende Körper offenbar um so mehr Einfluß auf die Lichtwellen haben muß, d. h. daß sich n um so mehr von 1 unterscheiden muß, je mehr Elektronen vorhanden sind und je beweglicher dieselben sind. Daher tritt $\mathfrak{N}_h \vartheta_h$ im Zähler auf. Daß der

1) Nach dem ausführlicheren Aufsatz in den Ann. d. Phys. **14.** 677. 936. 1904 vom Autor vereinfacht und auszugsweise mitgeteilt. Dort ist auch die Literatur vollständiger zitiert.

Term $1 - \lambda_h^2/\lambda^2$ im Nenner auftritt, erklärt sich dadurch, daß jedes schwingungsfähige System durch eine periodisch wirkende Ursache um so mehr ins Mitschwingen versetzt wird, je mehr die Resonanzbedingung erfüllt ist. Daher würde für $\lambda = \lambda_h$ das stärkste Mitschwingen der Elektronen der $h$ten Gattung eintreten müssen, welches nach Formel (1) sogar unendlich groß werden müßte. Dies Resultat enthält eine physikalische Unmöglichkeit, und in der Tat gilt auch die Formel (1) für $\lambda = \lambda_h$ nicht mehr, sondern nur für $\lambda \gtrless \lambda_h$.

Die Theorie liefert ferner für die Eigenwellenlänge λ_h die Beziehung:

$$\lambda_h^2 = \pi \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2}, \qquad (2)$$

wobei e_h die elektrische Ladung (gemessen nach elektromagnetischem Maße), m_h die (scheinbare oder wirkliche) Masse, d. h. jedenfalls die Trägheitsmasse jedes Elektrons der $h$ten Gattung bedeutet. Daß $m_h \vartheta_h$ in (2) im Zähler auftritt, ist plausibel, da die Eigenschwingungen um so langsamer ausfallen müssen, je träger das Elektron ist und je größer seine Beweglichkeit ϑ_h ist, d. h. je weniger starr es an seine Ruhelage gebunden ist.

Wenn man nun, wie es auch nach Ketteler-Helmholtz folgt, das Dispersionsgesetz in der Form schreibt:

$$n^2 = b^2 + \sum \frac{M_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2}, \qquad (3)$$

wobei b^2, M_h, λ_h Zahlenwerte besitzen, *die aus den Beobachtungen über n^2 zu berechnen sind*, so ergibt der Vergleich von (3) mit (1) die Beziehung:

$$M_h = \mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda_h^2, \qquad (4)$$

und daher nach (2):

$$\frac{M_h}{\lambda_h^4} = \frac{1}{\pi} \frac{e_h^2 \mathfrak{N}_h}{m_h}. \qquad (5)$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann also experimentell bestimmt werden. So ergibt sich z. B. für Flußspat, daß man die Formel (3), gut mit Annahme von zwei verschiedenen Elektronengattungen darstellen kann, deren eine Wellenlänge λ_r im Ultrarot liegt ($\lambda_r^2 = 1{,}258 \cdot 10^{-5}$ cm^2, $M_r = 5{,}099 \cdot 10^{-5}$ cm^2), während die andere Elektronengattung eine ultraviolette Eigenwellenlänge besitzt ($\lambda_v^2 = 0{,}888 \cdot 10^{-10}$ cm^2, $M_v = 0{,}612 \cdot 10^{-10}$ cm^2). Für die erste Gattung ist also:

$$\frac{M_r}{\lambda_r^4} = 3{,}23 \cdot 10^{+5},$$

für die zweite Gattung:

$$\frac{M_v}{\lambda_v^4} = 0{,}778 \cdot 10^{+10},$$

Nun muß aber $e_r \mathfrak{N}_r + e_v \mathfrak{N}_v = 0$ sein, da keine freie elektrische Ladung im Körper existiert. Formel (5) liefert daher:

$$3 \cdot 23 \cdot 10^5 \frac{m_r}{e_r} + 0{,}778 \cdot 10^{10} \frac{m_v}{e_v} = 0,$$

d. h.:

$$\frac{m_r : e_r}{m_v : e_v} = -\frac{0{,}778}{3{,}33} \, 10^5.$$

Die beiden Elektronengattungen müssen also verschiedenes Ladungsvorzeichen besitzen, *und diejenige Gattung, deren Eigenwellenlänge im Ultrarot liegt, besitzt ein viel größeres Verhältnis $m:e$, als die Elektronengattung, deren Eigenwellenlänge im Ultraviolett liegt. Ähnliches Verhalten zeigen alle durchsichtigen Körper* und daher liegt der Schluß nahe, *daß die Elektronen, welche die ultravioletten Eigenschwingungen besitzen, die negativen eigentlichen Elektronen im engeren Sinne mit konstantem sehr großem Verhältnis $e/m = 1{,}86 \cdot 10^7$* (nach Kathodenstrahl-Experimenten) *sind, während die ultraroten Eigenschwingungen durch die ponderable Atommasse mit viel kleinerem e/m hervorgebracht wird.*

Diese Hypothese ist nun in der Tat gut durchführbar und gibt interessante Zusammenhänge mit dem chemischen Verhalten der Körper.

Zunächst können wir die Bedeutung der rechten Seite von (5) besser erkennen, wenn wir die Anzahl p_h der Elektronen pro Molekül einführen, ferner das Molekulargewicht M des Körpers und seine Dichte d. Wenn nämlich H die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff ist, so ist:

$$d = \frac{\mathfrak{N}_h}{p_h} H M, \tag{6}$$

denn $\mathfrak{N}_h : p_h$ ist die Anzahl der Moleküle in Kubikzentimern. Daher folgt:

$$\frac{e_h^2 \mathfrak{N}_h}{m_h} = p_h \frac{e_h}{m_h} \cdot \frac{e_h}{H} \cdot \frac{d}{M}. \tag{7}$$

Für die eigentlichen (negativen) Elektronen (Index v, ultraviolette Eigenschwingungen) muß nun e_h das Elementarquantum der Elektrizität sein. $e_h : H$ ist also aus der Elektrolyse bekannt zu $0{,}965 \cdot 10^4$. Daher ergibt (7) und (5):

$$p_v \cdot \frac{e_v}{m_v} = \frac{\pi}{0{,}965 \cdot 10^4} \cdot \frac{M_v}{\lambda_v^4} \cdot \frac{M}{d} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \cdot \frac{M_v}{\lambda_v^4}. \tag{8}$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung ist alles experimental zu bestimmen (Dichte, Molekulargewicht, $M_v : \lambda_v^4$ aus Dispersion), *daher kann man bei bekanntem* $e_v : m_v$ *die Anzahl der Elektronen* p_v *pro Molekül berechnen und umgekehrt* $e_v : m_v$ *aus* p_v.

Legt man nun für den einfachsten Körper, nämlich Wasserstoff $p_v = 2$ zugrunde, so ergibt sich $e_v : m_v$ aus der Dispersion und der Gleichung (8) zu:

$$e_v : m_v = 1{,}5 \cdot 10^7,$$

d. h. also in der Tat ein Wert, wie er nach den Beobachtungen der magnetischen Ablenkungen der Kathodenstrahlen wohl möglich ist.[1])

Wir hätten also das Resultat, daß in jedem H_2-Molekül zwei, *d. h. im H-Atom* ***ein*** *schwingungsfähiges negatives Elektron bei dem Lichtdurchgang ins Mitschwingen versetzt wird*, *und daß dieses negative Elektron die universelle Elektronenkonstante* e/m *besitzt.*

Daß wir $p_v = 1$ pro Atom H erhalten, hängt zusammen mit der *einen* Valenz des H-Atoms. Es ergibt sich nämlich ganz allgemein ein Zusammenhang mit der optisch wirksamen Elektronenzahl p und der Valenz in folgender Weise: Aus der optischen Dispersion kann man, streng genommen, im allgemeinen[2]) nicht die Elektronenzahl p selbst, sondern nur eine untere Grenze für p ableiten. *Diese untere Grenze für p ergibt sich*[3]) *nun bei allen Atomen oder Molekeln gleich oder kleiner als die Summe der im Molekül bezw. Atom enthaltenen Valenzen, nur bei den Halogenen F, Cl, Br, J ist p größer als die Valenz 1.*

Dies erklärt sich durch folgende *Theorie der Valenz:* Jedes Atom irgendeines Stoffes A besitzt sehr viele[4]) (negative) Elektronen. Wenn *eines* von diesen besonders lose an seine Ruhelage gebunden ist, so kann es durch Anziehung eines anderen Stoffes B oder durch elektrische Kräfte vom Atom A losgerissen werden, dann

---

1) Kaufmann, Seitz und Simon haben $e/m = 1{,}86 \cdot 10^7$ ermittelt. Bei dieser Berechnung ist aber eine Voraussetzung gemacht, deren Richtigkeit mir bisher nicht genügend genau geprüft zu sein scheint. Die Beobachtungen nach anderen Methoden liefern nahezu den Wert $e/m = 1{,}5 \cdot 10^7$ als Mittelwert.

2) Für H_2 liegen die Verhältnisse einfacher, da ergibt sich p_v selbst. — Es ergibt sich nämlich p_v selbst nur dann, wenn nur *eine* ultraviolette Eigenschwingung existiert. In der zitierten Arbeit in den Ann. d. Phys. ist hierfür ein experimentelles Kriterium gegeben. Für H_2 scheint dasselbe erfüllt zu sein. Experimente zur strengeren Entscheidung hierüber sind im Gange.

3) Wobei $e/m = 1{,}5 \cdot 10^7$ angenommen ist. Die Zahl p ergibt sich als unabhängig vom Aggregatzustand.

4) Dafür spricht die Kompliziertheit des Emissionsspektrums bei Erhitzung.

tritt also A mit einer positiven Ladung $+ e$ auf, d. h. als *einwertiges Kation.* Wenn 2 Elektronen lose an A sitzen, so kann A als zweiwertiges Kation auftreten usw. Wenn mehrere Elektronen eine *stufenweis* verschieden starke Bindung am Atom A haben, so kann A mit *wechselnder Valenz* auftreten (Eisen, Mangan). Da nun die optischen Eigenschaften durch *schwingungsfähige,* d. h. *lose sitzende* Elektronen, deren Anzahl p sei, hervorgerufen werden, so hängt p mit der chemischen Valenz zusammen, d. h. es ist p gleich der Valenz, oder die untere Grenze von p ist jedenfalls nicht *größer* als die Valenz.

Diese Betrachtung gilt aber nur für die als *Kationen* auftretenden Atome A, nicht für die als *Anionen* auftretenden Atome B (wie z. B. die Halogene), da deren Valenz nicht die lose sitzenden Elektronen bezeichnet, sondern die Fähigkeit des Stoffes B, von einem anderen Stoffe A ein oder mehrere (negative) Elektronen loszureißen und an sich zu binden. Daher kann die aus der optischen Dispersion ermittelte Zahl p der lose sitzenden (schwingungsfähigen) Elektronen bei den Halogenen *größer* als ihre Valenz sein.

Diese Theorie der Valenz ist zugleich ein elektrisches Bild für die von Abegg aufstellte Valenztheorie, die chemisch gut bestätigt wird.

Es ergibt sich außerdem, daß die aus der optischen Dispersion nach (8) berechnete Zahl p_v der Elektronen durch die chemische Konstitution sehr stark beeinflußt wird, z. B. sind Doppelbindungen im Molekül sehr deutlich zu erkennen.[1]) *Man kann also* (8) *zur Erkennung der Konstitution aus optischen Eigenschaften gut benutzen.*

Die *ultraroten* Eigenschwingungen hängen nach obiger Darlegung mit der ponderabeln Masse zusammen, man kann daher aus ihnen auf *das Molekular- bezw. Atomgewicht schließen.*[2])

II. *Gefärbte Körper* (z. B. Anilinfarben). Hier mag nur als Resultat mitgeteilt werden, daß am festen Cyanin erhalten ist, daß aber wahrscheinlich auch für andere Stoffe mit anomaler Dispersion und bestimmten Absorptionsstreifen im sichtbaren Lichte gilt: *daß die Absorptionsstreifen durch die Eigenschwingungen der (negativen) Elektronen erzeugt werden,* nicht durch die Eigenschwingungen ponderabler Atom- bezw. Molekülmassen.

III. *Metalle.* In ihnen gibt es nicht nur schwingungsfähige (gebundene) Elektronen, sondern auch freie. Letztere verursachen

1) Das Nähere darüber vergl. in der zitierten Originalarbeit in den Ann. de Phys.

2) Hinsichtlich der Ausnahmen vergl. die Arbeit in den Ann. de Phys.

die elektrische Leitfähigkeit. Die Betrachtungen sind hier komplizierter, so daß ich nur das Resultat angebe (das Nähere vergl. in der zierten Arbeit in den Ann. de Phys.): Die Anzahl p der beweglichen (Leitungs-)Elektronen im Metall pro Atom schwankt bei den verschiedenen Metallen zwischen $p = 0,5$ bis $p = 7,5$. Aus dieser Zahl kann man in gewisser Annäherung die thermoelektrischen Kräfte berechnen, genauer sind die Resultate numerisch erst dann zu erhalten, wenn die optischen Eigenschaften der Metalle noch für größere λ-Bereiche gemessen werden, weil erst dadurch der Einfluß der gebundenen Elektronen exakter berechnet werden kann.

Gießen, Dezember 1904.

(Eingegangen am 29. Dezember 1904.)

Über die sensibilisierenden Eigenschaften einiger Farbstoffe einer neuen Farbstoffklasse.

Von Karl Kieser.

(Mit 1 Figur.)

Mitteilungen aus dem photographisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

W. König hat neuerdings eine Anzahl Farbstoffe einer neuen, von ihm entdeckten Farbstoffklasse beschrieben. Diese Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Halogencyan, im besonderen von Bromcyan und Chlorcyan auf Pyridin und auf einige seiner Homologen und nachfolgender Einwirkung von primären oder sekundären aromatischen Aminen auf das entstehende Halogencyanpyridin. Die meisten dieser Farbstoffe sind leicht rein zu erhalten, da sie gut kristallisieren. Einige dieser Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, einzelne jedoch nur sehr wenig, dagegen lösen sich fast alle leicht in Äthylalkohol. Die Farbe der alkoholischen oder wässerigen Lösungen ist meist gelb oder gelbrot, doch finden sich unter den schon dargestellten Farbstoffen dieser Klasse auch solche, die sich mit rein roter, ja sogar solche, die sich mit blauroter Farbe in Alkohol, bezw. Wasser lösen. Ammoniak verändert unter Bildung der ent-

sprechenden, in Wasser sehr wenig löslichen Ammoniumbasen die Farbe der Lösungen stark.

Der Freundlichkeit des Entdeckers verdanke ich die Möglichkeit, eine Anzahl dieser interessanten Farbstoffe auf ihr Sensibilisierungsvermögen haben prüfen zu können und gebe ich im nachstehenden eine kurze Zusammenstellung der diesbezüglichen Eigenschaften. Die Beschreibung der Methode der Untersuchung schicke ich voraus:

Eine Vorprüfung hatte ergeben, daß die sensibilisierenden Eigenschaften der Farbstoffe dieser Klasse sich in Konzentrationen von 1 : 5000 bis etwa 1 : 100000 äußern. Dementsprechend wurden als Konzentrationen der Sensibilisierungslösungen die Konzentrationen: 1 : 5000, 1 : 10000, 1 : 25000, 1 : 50000 und 1 : 100000 gewählt. Diese Lösungen wurden durch Verdünnung von alkoholischen Vorratslösungen 1 : 500 mit Wasser erhalten. Bei der aus dieser Versuchsreihe gefundenen Bestkonzentration des einzelnen Farbstoffes, die bei allen nahe der Konzentration 1 : 25000 lag, wurde der Einfluß eines Zusatzes von 0,1—1,0 % NH_4OH untersucht. Die Badedauer wurde auf drei Minuten gehalten, ebensolange dauerte das nachfolgende Waschen unter der Brause. Die Trockenzeit der gebadeten Platten überschritt zwei Stunden nicht.

Als Plattenmaterial zu den Versuchen dienten Lomberg-Platten, Marke: „hochempfindlich“, die nicht sensibilisiert, bei einer Empfindlichkeit von 14—15 Scheiner sehr klar und rein arbeiteten.

Die Prüfung auf optische Sensibilisierung geschah mit einem Gitterspektrographen, der mit einem Plangitter von 575 Linien pro Zentimeter ein sichtbares Spektrum von etwa 4 cm Länge gab (genauer: 1000 A.E. = 12,86 mm). Die Spaltbreite war 0,25 mm; die Beleuchtung lieferte ein Liliputgasglühlichtbrenner mit vorgeschalteter Mattscheibe; die Expositionszeiten betrugen 5, 10, 15, 30, 60 und 120 Sekunden. Bei der Exposition von 30 Sekunden war die Gegend der maximalen Wirkung auf reines Bromsilber einer nicht sensibilisierten Platte schon so weit exponiert, daß bei der verwendeten Entwicklungsweise die relative Dichte 2,5 entstand. Die Tafel zeigt unter I die Kurve der spektralen Eigenempfindlichkeit der angewendeten, nicht sensibilisierten Platte. Mit einem Polarisationsphotometer wurden die Dichten von 100 : 100 A.E. gemessen und als Ordinaten aufgetragen, als Abszissen fungieren die Wellenlängen. Alle auf der Tafel verzeichneten Kurven sind unter sich vergleichbar, alle entsprechen den Empfindlichkeitskurven für eine

Exposition von 30 Sekunden unter den hier näher angegebenen Bedingungen.

Als Entwickler diente ein normaler Edinolentwickler, bestehend aus 200 Teilen Wasser, 10 Teilen Natriumsulfit, 1 Teil Edinol, 0,1 Teil Bromkalium und 10 Teilen Pottasche. Die Entwicklungsdauer betrug 5 Minuten, die Temperatur des Entwicklers 20°.

Diese Prüfungsmethode gibt keine Auskunft darüber, ob ein Farbstoff vielleicht ein sehr schwacher Sensibilisator ist, sondern beschränkt sich auf den Nachweis eines allenfalls innerhalb der Grenze der praktischen Verwendbarkeit liegenden Sensibilisierungsvermögens.

1. Farbstoff aus Bromcyanpiridin und Anilin.

Dieser Farbstoff löst sich in Alkohol leicht mit brauner, in Wasser schwieriger mit bräunlichgelber Farbe. Die verdünnte, wässerige Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder, von denen das eine, das breit und verwaschen ist, im blauen Teil des Spektrums mit dem Maximum auf der Wellenlänge 475, das zweite, schmälere und sehr schwache im Grün mit dem Maximum auf der Wellenlänge 545 liegt.

Die Konzentration 1:25000 gab das beste Resultat. Die Blauempfindlichkeit ist sehr merklich gedrückt; ein ziemlich breites Sensibilisierungsband mit dem Maximum auf der Wellenlänge 530 ist das Resultat der Sensibilisierung. Die Kurve II zeigt das genauere Verhalten der sensibilisierten Platte gegen das Spektrum. Die Schleierbildung ist eine geringe.

Bei stärkerer Konzentration der Sensibilisierungslösung fließt das Gebiet der Sensibilisierung mit der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers zusammen, doch wird mit steigender Konzentration die Empfindlichkeit immer mehr gedrückt. Bei größerer Verdünnung als 1:25000 wird die Sensibilisierung rasch geringer, dabei tritt aber bald ein neues, deutliches, schmales Sensibilisierungsband auf, dessen Maximum auf der Wellenlänge 680 liegt.

Ammoniak zerstört schon in der Menge von 0,1 $^0/_0$ die sensibilisierende Wirkung dieses Farbstoffs völlig.

2. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und Monomethylanilin.

Dieser Farbstoff löst sich in Wasser ziemlich leicht mit zitronengelber Farbe; die verdünnte, wässerige Lösung zeigt ein undeutliches Absorptionsband im Violett mit dem Maximum etwa auf der Wellenlänge 420.

Eine Sensibilisierungslösung dieses Farbstoffs in der Konzentration 1 : 25000 liefert klare Platten, die ganz gut für Blaugrün und Grün sensibilisiert sind. Der Anschluß an die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers ist ein fast lückenloser; doch zeigen die niederen Expositionen, daß ein ganz schwaches Minimum eingeschaltet ist. Das undeutliche Maximum der Sensibilisierung liegt etwa auf der Wellenlänge 525. Die Blauempfindlichkeit ist etwas gedrückt. Die Kurve III der Tafel zeigt den Sensibilisierungsverlauf. Der Farbstoff ist in seiner Wirkung derjenigen des Akridinorange ähnlich, ohne jedoch die Wirkung dieses vorzüglichen Grünsensibilisators zu erreichen.

Bei höherer Konzentration der Badelösung wird die Totalempfindlichkeit stark gedrückt, das Minimum wird deutlicher und verbreitert, teilweise als eine Folge der Schirmwirkung der stark angefärbten Gelatine.

Auch hier beeinflussen schon ganz geringe Mengen Ammoniak das Sensibilisierungsvermögen des Farbstoffs stark in ungünstigem Sinne.

3. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und p-Amidophenol.

Die wässerige Lösung dieses Farbstoffs ist rötlichbraun und weist im blauen Teil des Spektrums ein breites Absorptionsband mit dem Maximum auf der Wellenlänge 470 auf.

In einer Konzentration von 1 : 25000 gibt dieser Farbstoff ein starkes, ziemlich breites Sensibilisierungsband mit dem Maximum auf der Wellenlänge 570. Die Verbindung des Sensibilisierungsbandes mit der Blauempfindlichkeit ist nicht aufgehoben. Die Kurve IV zeigt deutlich die bemerkenswerten sensibilisierenden Eigenschaften dieses Farbstoffs, und sie zeigt auch, daß die Blauempfindlichkeit stark gedrückt wird. Die Platten sind nicht völlig klar, doch sind sie dies bei noch mehr gedrückter Totalempfindlichkeit unter Verwendung von Sensibilisierungslösungen höherer Konzentrationen. Blaustichige Rose bengale-Sorten liefern eine ähnliche Sensibilisierung; sie arbeiten dabei aber leicht in allen Konzentrationen klar.

Schon 0,2 % NH_4OH zerstören die sensibilisierende Wirkung dieses Farbstoffs völlig.

4. Farbstoff aus Bromcyanpyridin uud Sulfanilsäure.

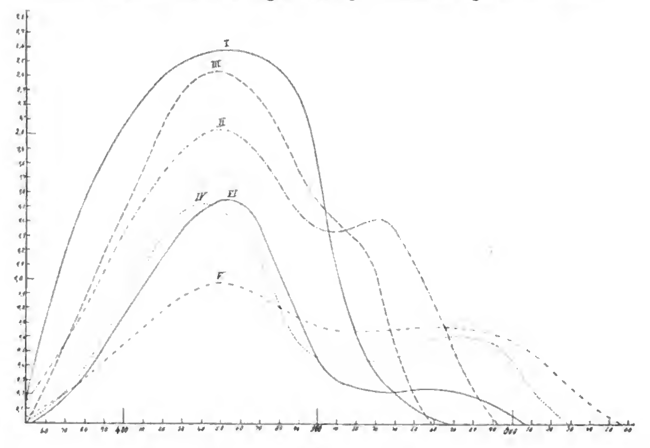
Das Natriumsalz dieses Farbstoffs ist in Wasser leicht, in Alkohol fast nicht löslich. Die rotgelbe, wässerige Lösung weist verdünnt

ein breites Absorptionsband mit dem Maximum auf der Wellenlänge 473 auf, sie zeigt gelbe Fluoreszenz.

Die Blauempfindlichkeit der damit behandelten Platten ist auch bei stärker konzentrierten Lösungen kaum gedrückt, doch zeigt auch der Farbstoff in keiner Konzentration eine sensibilisierende Wirkung, woran, wie zu erwarten, auch ein Ammoniakzusatz nichts ändert.

5. Farbstoff aus Chlorcyanpyridin und o-Toluidin.

Dieser Farbstoff löst sich in Wasser ziemlich leicht mit bräunlichgelber Farbe; die wässerige Lösung fluoresziert gelb. Die ver-



dünnte wässerige Lösung absorbiert das blaue Ende des Spektrums.

Eine Lösung 1 : 25000 gibt auch hier die beste Wirkung, bei welcher sich das Spektrum, allerdings mit nur geringer Intensität, bis zur Wellenlänge 560 ziemlich gleichförmig fortsetzt; ein undeutliches Maximum befindet sich nahe der Wellenlänge 540. Die Blauempfindlichkeit ist etwas gedrückt. Der Farbstoff erzeugt deutlichen Schleier. Von Ammoniak bedarf es etwas größerer Mengen als bei den vorgenannten Farbstoffen, um das Sensibilisierungsvermögen dieses Farbstoffs völlig aufzuheben.

6. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und β-Naphtylamin.

Dieser Farbstoff löst sich in Alkohol leicht, in Wasser dagegen nur schwierig mit braungelber Farbe. Die wässerige Lösung absorbiert das blaue Ende des Spektrums ohne deutliches Absorptionsmaximum.

Die sensibilisierende Wirkung ist der des vorgenannten Farbstoffs ähnlich, doch ist sie beträchtlich höher. Das Spektrum endet bei mittlerer Expositionszeit erst bei der Wellenlänge 600 und das unscharfe Maximum der Sensibilisierung ist etwas nach Rot verschoben, es liegt auf der Wellenlänge 545. Die Blauempfindlichkeit ist deutlich gedrückt. Die größte Dichte im Sensibilisierungsgebiet verhält sich zur größten Dichte im Gebiete der Eigenempfindlichkeit der Platte etwa wie 0,2 : 1. Ammoniak wirkt auch hier sehr ungünstig auf die Sensibilisierung ein.

7. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und α-Naphtylamin.

Bei nahe gleichem Verhalten gegen Lösungsmittel und gleichem optischen Verhalten wie der vorgenannte Farbstoff sehr ähnlicher Abstammung, ist dieser Farbstoff nicht mit Sicherheit als Sensibilisator erkennbar. Vielleicht besitzt er ein sehr schwaches Sensibilisierungsvermögen für Blaugrün und Grün?

8. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und Amido-Azobenzol.

Der in Wasser nur wenig, in Alkohol dagegen ebenfalls leicht lösliche Farbstoff zeigt in verdünnter, wässeriger Lösung ein verwaschenes Absorptionsband mit dem Maximum etwa auf der Wellenlänge 470.

Der Farbstoff sensibilisiert in keiner Konzentration; er verändert auch die Blauempfindlichkeit nicht und erzeugt keinen Schleier.

9. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und Benzidin.

Der Farbstoff ist in Wasser nur wenig löslich. Die rote, wässerige Lösung weist ein verwaschenes Absorptionsband mit einem undeutlichen Maximum auf der Wellenlänge 480 auf.

Bei diesem Farbstoff setzt sich das Spektrum ohne deutliche Unterbrechung bis zur Wellenlänge 620 fort, doch ist die sensibilisierende Wirkung dem Grade nach viel geringer als bei dem aus β-Naphtylamin erhaltbaren Farbstoff; sie ist sogar noch geringer, als bei dem unter 5. erwähnten Farbstoff. Die Blauempfindlichkeit ist nur sehr wenig gedrückt, die Platten nicht völlig klar. Bei Er-

höhung der Farbstoffkonzentration über die Konzentration 1 : 25000, die sich auch hier als die beste erwies, nimmt die Totalempfindlichkeit rasch ab. Durch die Zunahme der Schirmwirkung wird die Gleichförmigkeit der Sensibilisierung aufgehoben und es entsteht ein immer schmaler werdendes Band im Orange, bezw. im Orange und Gelb.

Ammoniak hebt auch bei diesem Farbstoff das Sensibilisierungsvermögen schon in sehr kleinen Mengen auf.

10. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und p-Phenetidin.

Dieser Farbstoff ist in Wasser nur schwierig löslich; die Farbe der wässerigen Lösung ist gelbbraun; sie zeigt im Indigoblau ein breites Absorptionsband mit dem Maximum nahe der Wellenlänge 485.

Die sensibilisierenden Eigenschaften dieses Farbstoffs sind sehr beachtenswert. Die beste Konzentration der Sensibilisierungslösung ist wieder 1 : 25000. Bei dieser Konzentration schließt sich an das Eigenmaximum des Bromsilbers die Sensibilisierung eng an und verläuft fast gleichmäßig bis zur Wellenlänge 630 mit sehr guter Intensität. Bei der Expositionszeit von 120 Sekunden reicht das Spektrum bis nahe an die Wellenlänge 700. Ein sehr schwaches, kaum bemerkbares und der Messung fast entgehendes Minimum breitet sich im Blaugrün zu beiden Seiten der Wellenlänge 510 aus. Die höchste Dichte im Sensibilisierungsgebiet liegt zwischen den Wellenlängen 560 und 580, wie dies die Kurve V auch ersehen läßt; diese Kurve zeigt auch, daß die Blauempfindlichkeit außerordentlich stark gedrückt wird.

Mit der Erhöhung der Konzentration nimmt die Totalempfindlichkeit noch mehr ab und bei einer stärkeren Konzentration als 1 : 10000 wird auch die Schirmwirkung der angefärbten Gelatine deutlich. Mit der Erniedrigung der Konzentration der Sensibilisierungslösung nimmt die sensibilisierende Wirkung langsam ab, die Totalempfindlichkeit steigt dementsprechend; bei der Konzentration 1 : 100000 ist das Sensibilisierungsvermögen des Farbstoffs schon recht stark geschwächt.

Entsprechend dem hohen Sensibilisierungsvermögen des Farbstoffs sind etwas größere Mengen NH_4OH, mindestens 0,5 %, notwendig, um das Sensibilisierungsvermögen völlig zu unterdrücken.

Der Verlauf der Sensibilisierung übertrifft an Gleichförmigkeit den Sensibilisierungsverlauf der besten Isocyanine. Während aber die Isocyanine bekanntlich die Empfindlichkeit der Platten für weißes

Tageslicht nicht wesentlich vermindern, ist dies bei diesem Farbstoff, wie anscheinend überhaupt bei allen sensibilisierenden Farbstoffen dieser Klasse, wie schon erwähnt, in hohem Maße der Fall. Ein Nachteil in der Anwendung gegenüber den Isocyaninen, von denen einige ja auch mit wesentlich größerer relativer Intensität im Rot sensibilisieren, liegt noch darin, daß ein Ammoniakzusatz so schädlich wirkt. Dies bedingt außerdem, daß dieser Farbstoff in Kombination mit den meisten Sensibilisierungsfarbstoffen, von denen ja viele erst durch einen Zusatz von Ammoniak ihre volle Wirkung äußern, kaum mit Vorteil verwendet werden kann.

11. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und o-Anisidin.

Die braune, wässerige Lösung dieses Farbstoffs absorbiert das blaue Ende des Spektrums ohne deutliches Maximum der Absorption.

Das Sensibilisierungsvermögen dieses Farbstoffs ist dem des aus β-Naphtylamin erhaltenen Farbstoffs sehr ähnlich; doch ist das Sensibilisierungsband deutlicher abgesetzt und zeigt ein unschwer erkennbares Maximum auf der Wellenlänge 560. Die Kurve VI der Tafel gibt den genaueren Verlauf der Sensibilisierung an. Die Platten sind klar und rein.

Ammoniak schädigt schon in sehr geringen Mengen das Sensibilisierungsvermögen des Farbstoffs stark.

12. Farbstoff aus Bromcyanpyridin und p-Amidodimethylanilin.

Dieser Farbstoff löst sich in Wasser leicht mit bläulichroter, in Alkohol mit tiefvioletter Farbe. Das Absorptionsspektrum der stark verdünnten, wässerigen Lösung zeigt ein verwaschenes Band mit dem Maximum auf der Wellenlänge 510.

Dieses Verhalten ließ hoffen, daß der Farbstoff ein guter Rotsensibilisator sein würde; doch wurde diese Hoffnung keineswegs erfüllt. Sogar noch in der Konzentration 1 : 100000 zerstört dieser Farbstoff die Eigenempfindlichkeit der Platte fast völlig, dabei starken chemischen Schleier erzeugend. Irgend eine sensibilisierende Wirkung des Farbstoffs zeigt sich bei keiner Konzentration.

Eine kurze Zusammenfassung und kritische Betrachtung des gewonnenen Materials möge noch folgen:

Der Charakter der Sensibilisierung mit allen diesen Farbstoffen ist, entsprechend der Einheitlichkeit des Charakters der Absorption ein einheitlicher. Der letztere ist gekennzeichnet durch das Vor-

handensein eines einzigen Absorptionsbandes. Der Ort der größten Intensität dieses Bandes schwankt je nach dem molekularen Bau des Farbstoffs in nicht sehr weiten Grenzen. Die ziemlich großen Unterschiede in der Färbung der Lösungen dieser Farbstoffe sind weniger durch die Lage der Maxima der Sensibilisierung, als durch die großen Unterschiede in der mittleren Absorption bedingt. Ein einziges Sensibilisierungsband, allerdings von sehr wechselnder Breite, kennzeichnet auch die Sensibilisierung. Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigt nur der unter 1. genannte, einfachste Farbstoff dieser Klasse, denn die Lösung dieses Farbstoffs weist, wie erwähnt, neben dem Hauptabsorptionsband ein allerdings sehr schwaches, aber doch mit Sicherheit erkennbares, schmales zweites Band auf, dem wahrscheinlich auch das bei größerer Verdünnung auftretende Sensibilisierungsband im äußeren Rot entspricht.

Die Verschiebung der Sensibilisierungsmaxima gegen die Maxima der Absorption ist ganz außergewöhnlich groß und überschreitet 1000 A.-E., während sie bei den Cyaninen 300 und bei den Eosinen 400 A.-E. nicht überschreitet.

Die wenigen untersuchten Beispiele lassen noch keinen sicheren Schluß über einen gesetzmäßigen Einfluß des molekularen Baues der einzelnen Vertreter erkennen, doch scheint es, als ob die Einführung einer Phenol- oder Phenoläthergruppe in den Kern des Amins das Maximum der Sensibilisierung stark nach dem roten Ende des Spektrums verschieben würde; in ähnlicher Weise, wie dies für die letztgenannte Gruppe von E. König bei den Isocyaninen gefunden wurde. Auffallend ist hierbei übrigens der große Unterschied im Einfluß der Äthoxyl- und der Methoxylgruppe, wobei allerdings noch zu berücksichtigen ist, daß in den untersuchten Farbstoffen beide sich auch in anderen Stellungen befinden. Der Ersatz eines Amidowasserstoffs durch Alkyl, ebenso die Einführung von Alkyl in den Kern des Amins scheint das Sensibilisierungsvermögen zu schädigen; die Einführung von Sulfogruppen hebt das Sensibilisierungsvermögen völlig auf. Die Anwesenheit einer zweiten Amidogruppe wirkt ebenso; das Gleiche findet statt, wenn Amidodiazobenzol an die Stelle des Monoamins tritt. Die Beschwerung des Moleküls durch Verwendung des Naphtylamins an Stelle des Phenylamins verschiebt zwar das Sensibilisierungsmaximum etwas nach Rot, doch wird das Sensibilisierungsvermögen erheblich gedrückt. Noch unerklärlich ist die Tatsache, daß der Ersatz des β-Naphtylamins durch α-Naphtylamin den Farbstoff seiner sensibilisierenden Eigenschaften überhaupt beraubt.

Die untersuchten Farbstoffe sind alle lichtempfindlich, doch in sehr verschiedenem Grade und lange nicht in dem Maße wie die Isocyanine. Ein klarer Zusammenhang zwischen der Lichtempfindlichkeit und dem Sensibilisierungsvermögen besteht nicht. Interessant ist jedoch, daß drei der vier gar nicht sensibilisierenden Farbstoffe, die unter der Nummer 4., 7. und 12. erwähnten, die weitaus geringste Lichtempfindlichkeit aufweisen.

Die Farbstoffe dieser Klasse haben die nicht sehr große Reihe der praktisch verwendbaren Sensibilisatoren um einige, nicht ganz unbedeutende Vertreter vermehrt. Es möge noch bemerkt sein, daß die Haltbarkeit der mit diesen Farbstoffen sensibilisierten Platten, wenn diese anfangs klar sind, eine große ist und die der mit Eosinen sensibilisierten Platten erreicht.

Elberfeld, im Dezember 1904.

(Eingegangen am 22. Dezember 1904.)

Eine spektralphotometrische Methode.

Von Ejnar Hertzsprung.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Es werden untereinander auf dieselbe Platte mehrere Spektren mit (logarithmisch) ansteigenden Expositionszeiten photographiert und auf diesen Spektren solche Stellen ausgesucht, welche gleiche Schwärzung zeigen. Dies geschieht bequem, nachdem man von dem so erhaltenen Negativ auf möglichst kontrastreichem Papier Kopien angefertigt hat.[1])

Die Empfindlichkeiten der Platte[2]) für das diesen Punkten entsprechende Licht ist dann dem Produkte der Energieintensität im

1) Dieses Kopierverfahren, wodurch keine neuen systematischen Fehler eingeführt werden, ermöglicht eine bequeme und für viele Zwecke hinreichend genaue Bestimmung der gesuchten Punkte ohne Mikrophotometer.

2) Wohl auseinanderzuhalten sind die Spektralempfindlichkeiten der Platte bei gegebener Schichtdicke und der Emulsion selbst. Als Maß der letzten könnte etwa die Konstante C der Formel S. 419 Bd. II dieser Zeitschrift betrachtet werden.

verwendeten Spektrum und der gegebenen Expositionszeit umgekehrt proportional.

In Fig. 1 sind drei Kopien, in der oben beschriebenen Weise hergestellt, wiedergegeben.

Die Spektren wurden, bei Benutzung einer Petroleumlampe mit Glaszylinder als Lichtquelle, mit einem Prismenspektrographen (Quarz-Kalkspat) aufgenommen. Die Expositionszeiten stiegen mit einem



Bromjodsilber Schleussner.



Erythrosinsilber
Westendorp & Wehner Nachf.



Äthylrot
Perutz, Perchromo.

Fig. 1.

Faktor von $\sqrt{10}$ an: 2 (kaum sichtbar), 6, 19, 60, 190, 600 und 1900 Sekunden.

Durch besondere Versuche wurde der Abstand einer Anzahl bekannter Spektrallinien von der D-Linie bestimmt, und zwar gefunden:

Verdampfter Körper . .	NaCl	Tl	$SrCl_2$	KCl	Tl	Tl	NaCl
Abstand von der D-Linie	·	·245	·74	1·34	1·72	2·2	2·72 cm
Wellenlänge	589	535	461	405	378	352	330 mμ

Die umstehende Tabelle bezieht sich auf zwei andere Kopien, als oben von den beiden letzten Platten gegeben.

Westendorp & Wehner Nachf., Erythrosin

I	II	III	IV	V	VI
·20	541	2·	1·09	·69	3·78
·07	567	2·	·90	·61	3·51
·28	526	1·5	1·21	·74	3·45
·	589	1·5	·75	·54	2·79
·81	453	1·	1·95	·96	3·91
·53	489	1·	1·53	·85	3·38
·40	509	1·	1·36	·79	3·15
−·03	596	1·	·71	·52	2·23
1·03	431	·5	2·23	1·03	3·76
−·06	612	·5	·61	·47	1·58
1·39	400	·	2·70	1·12	3·82
−·13	625	·	·54	·43	·97

Perutz Perchromo, Äthylrot

I	II	III	IV	V	VI
·14	555	2·	·98	·65	3·63
·	589	2·	·75	·54	3·29
·84	450	1·5	1·99	·97	3·46
·71	465	1·5	1·81	·92	3·23
·40	509	1·5	1·36	·79	3·65
−·10	620	1·5	·57	·44	2·51
1·27	410	1·	2·54	1·09	4·63
−·15	632	1·	·50	·40	1·90
1·63	384	·5	2·97	1·17	4·64
−·21	655	·5	·39	·33	1·20
1·95	365	·	3·33	1·24	4·57
−·29	686	·	·25	·24	·49

Schichtdicke etwa $^1/_{400}$ cm.

Die einzelnen Säulen geben an:

I. Abstand der Punkte von der D-Linie in cm.

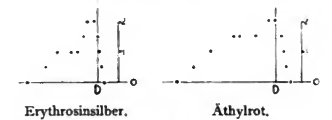
II. Entsprechende Wellenlänge in mμ.

III. Ordinate auf der Kopie: minus Logar. der rel. Expositionszeit.

IV. Korrektion für Energieverteilung (indem c_2/T der Wienschen Formel gleich 8 gesetzt wurde).

V. Korrektion von dem Prismen- auf das Gitterspektrum.

VI = III + IV + V gleich Logar. der rel. Empfindlichkeit für das Gitterspektrum konstanter Energieintensität.



Erythrosinsilber. Äthylrot.

Fig. 2.

In Fig. 2 sind allein die Punkte gleicher Schwärzung der beiden Kopien, welchen die Tabellen entsprechen, angegeben und in Fig. 3 die Endergebnisse u. a. graphisch dargestellt.[1])

Durch wiederholtes Kopieren kann man dann neue Punkte, andere Stellen gleicher Schwärzung des Negativs repräsentierend,

1) Es muß bemerkt werden, daß die gegenseitige Stellung der Kurven in dieser, wie auch in anderen Figuren, nicht, wie es hätte sein können, die relativen Empfindlichkeiten der verschiedenen Platten anzeigt. Der Ordinatenmaßstab gilt also nur für Höhendifferenzen innerhalb derselben Kurve. Z. B. findet man für die Erythrosinsilberplatte, daß die Ordinate bei der Wellenlänge ·5 μ um 1·0 höher ist als bei ·6 μ, d. h. die Platte ist für Licht von der ersten Wellenlänge 10mal empfindlicher, als für die gleiche Energiemenge von der zweiten Art, indem log 10 = 1·0 ist.

ermitteln.[1]) Die durch die verschiedenen Punktsysteme gelegten Kurven sollen dann durch Parallelverschieben den Ordinaten nach zum Zusammenfallen gebracht werden können.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, habe ich aus den genauen Messungen von Eder[2]) interpolatorisch zusammengehörige Wellenlängen und Expositionszeiten für Punkte gleicher Schwärzung ermittelt und die diesen Punkten entsprechenden

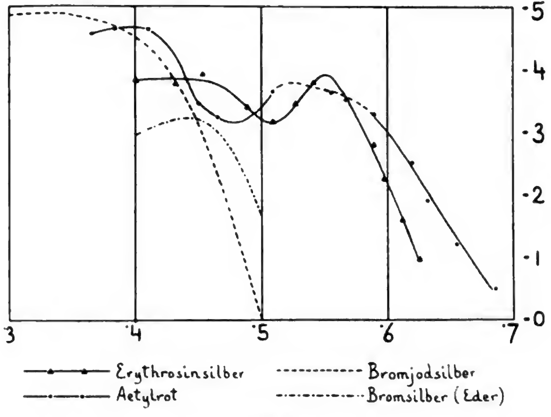


Fig. 3.

Kurven in Fig. 4 aufgezeichnet. Es zeigen sich bei den betrachteten Schwärzungsgraden ·5 (für die höchsten Kurven), 1· und 1·5, kaum systematische Abweichungen von der Parallelität, welche nicht in anderen störenden Einflüssen (namentlich in ungleichmäßigen Schichtdicken) ihren Grund haben könnten.

In Fig. 4 ist außerdem die logarithmische Kurve der Energieintensitäten im verwendeten Spektrum aufgezeichnet, indem, wie oben, c_2 / T der Wienschen Formel gleich 8 gesetzt wurde. Dieses

1) Dadurch könnte es z. B. möglich werden, die in Fig. 2 nicht sichtbare Zweiteilung der Äthylrotsensibilisierung zum Vorschein zu bringen.

2) Phot. Korr. **37.** 241. 1900.

ist ja recht willkürlich,[1]) wird aber für unsere Zwecke zur Orientierung in den Hauptzügen ausreichen. —

Weil der von mir benutzte Spektralapparat für andere Zwecke gebaut und beansprucht wurde und für die beschriebene Methode weniger geeignet war, konnte ich bisher seine praktische Prüfung nicht näher durchführen, erwarte aber, daß sie sich auch für andere Messungen eignen wird, namentlich für solche, wo es mehr auf eine reichliche Anzahl als auf große Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen ankommt.

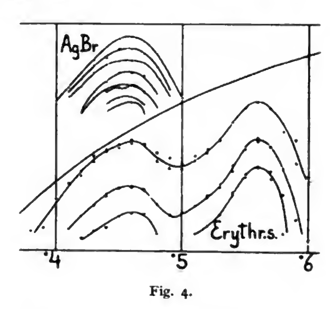


Fig. 4.

Es wird dabei wahrscheinlich oft praktisch sein, die orthochromatische Platte mit einem konstanten Lichtfilter zu kombinieren, um die Empfindlichkeitskurve auszuglätten.

Beispielsweise mögen die folgenden Gebiete erwähnt werden:

I. Vergleich der Lichtquellen, insbesondere unstetiger (z. B. Tageslicht; brennendes Magnesium) oder lichtschwacher (z. B. phosphoreszierende Körper).

II. Absorptionsmessungen z. B. mit einer für den Dreifarbendruck hinreichenden Genauigkeit.

III. Schätzung der Spektralempfindlichkeit des Auges, indem genau die orthochromatische Platte mit dazugehörigem Lichtfilter ermittelt wird, welche die Farben bei der gegebenen Beleuchtung in den richtigen Wertigkeiten wiedergibt,[2]) und dann die Spektral-

1) Insbesondere sind die Verluste durch Reflexion und Absorption in den verwendeten Spektralapparaten nur durch die Wahl eines ziemlich großen Wertes von c_2 / T berücksichtigt.

2) Etwa nach Abney, The Phot. Journ. **24.** 121. 1900.

empfindlichkeit dieser Kombination von Platte und Filter ermittelt wird. Jedenfalls wäre es interessant, die in solcher Weise erhaltenen Resultate mit anderen zu vergleichen.

Von der weiteren Aufzählung möglicher Anwendungen der Methode möchte ich jetzt aber absehen und die hoffentlich nicht zu ferne Zeit abwarten, wo die zur weiteren Forschung nötigen Instrumente zu meiner Verfügung stehen werden.

Noch sind ein paar Worte zu sagen über die

Wahl der Koordinaten für die graphische Darstellung spektralphotometrischer Resultate.

Das Gitterspektrum gleicher Energieintensität hat außer seiner guten Definierbarkeit noch den Vorteil, daß es innerhalb des sichtbaren Spektrums sehr gut der Zusammensetzung des gew. Tageslichts entspricht. Die von mir auch am anderen Orte[1]) benutzte Kombination der Messungen von Langley[2]) und Else Köttgen[3]) zeigt für weiße Augustwolken (Berlin) die folgende Energieverteilung im Gitterspektrum:

λ μ	log rel. Energie						
·43	−·06	·51	−·02	·59	−·05	·67	·05
·45	·01	·53	−·01	·61	−·01	·69	·03
·47	·02	·55	·01	·63	·02		
·49	−·02	·57	·01	·65	·04		

was zur Rechtfertigung der oben gemachten Aussage dienen mag.

Die Zweckmäßigkeit der Logarithmen der relativen Empfindlichkeit usw. als Ordinaten möchte ich auch verteidigen.

Zur Beantwertung der Fragen der praktischen orthochromatischen Photographie dienen *gegebene* spektrale Bestimmungen der folgenden Art:

I. Energieverteilung der Lichtquellen.
II. Reflexion der Pigmentfarben.
III. Absorption der Lichtfilter.
IV. Empfindlichkeit der phot. Platten und
V. des Auges.

Die praktisch geeignetste Darstellungsweise wird nun die sein, welche eine möglichst additive Ableitung der *gesuchten* Größen erlaubt. Hierfür möchte ich die folgenden Ordinaten empfehlen:

1) Ph. Z. 5. 34. 634. 1904.
2) Wied. Ann. 19. 238. 1883.
3) Wied. Ann. 53. 809. 1894.

I. Logarithmus der Energieintensität im Gitterspektrum der Lichtquelle.

II. u. III. Logarithmus von dem Verhältnisse zwischen auffallendem und reflektiertem, bezw. durchgegangenem[1]) Licht.

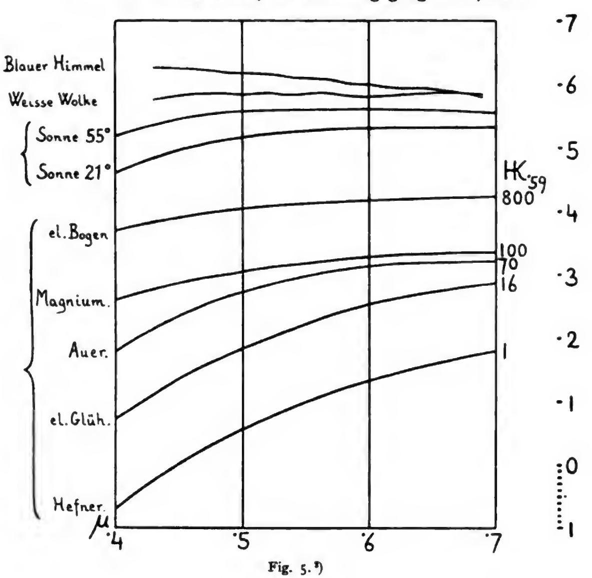


Fig. 5.[2])

IV. u. V. Logarithmus der Empfindlichkeit für gleiche Energiemengen.

In den Fig. 5, 6[3]) u. a. sind einige Beispiele in dieser Weise graphisch erläutert. In Fig. 5 gilt der Maßstab für Ordinaten-

1) Diese Größe ist der Absorptionskonstante (vergl. diese Zeitschr. Bd. II. S. 419. Anm. 3) proportional.

2) Die in dieser Figur rechts angegebenen Lichtstärken gelten für die rel. Intensitäten des Lichts der Wellenlänge ·59 μ. Die „optischen" Lichtstärken werden etwa sein bez. 980, 110, 69, $15^1/_2$ und 1 Hefnerkerzen.

3) Fig. 6 gibt die Reflexion einiger Pigmentfarben nach Abney, Phil. Mag. 27. 62. 1889.

differenzen innerhalb jedem mit { zusammengefaßten Kurven-system.

Für die Wahl der Koordinaten ist nicht zu vergessen, daß verschiedene Werte durch ihren Logarithmen alle mit derselben relativen Genauigkeit angegeben werden; auch ist maßgebend, daß der Logarithmus der Lichtintensität das physiologische Helligkeitsmaß ist.[1])

Wir wollen ein willkürlich gedachtes Beispiel des Verfahrens betrachten.

Es sei verlangt, daß die relative Wirkung auf die photographische Platte der verschiedenen Farben des Originals gleich der rel.

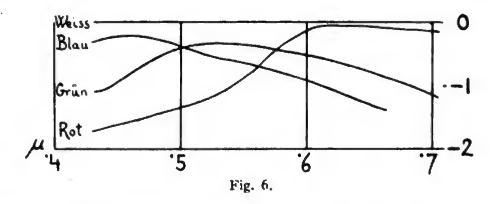


Fig. 6.

Wirkungen (Wertigkeiten) der Originalfarben auf das Auge bei Tageslicht sein soll.

Es sei gewählt:

I. die von Abney und Edwards (siehe unten) gemessene $^3/_4$ AgBr $^1/_4$ AgJ-Platte, die mit Erythrosin und Cyanin gefärbt war (XIV),

II. gew. Auerlicht als Lichtquelle bei der Aufnahme,

und gefragt, ob und ev. in welcher Stärke mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat in 5 mm dicker Schicht als Lichtfilter das Erwünschte erreicht werden kann.

Bei dieser monochromatischen Reproduktion kommt die spektrale Zusammensetzung der bei der Betrachtung des fertigen Bildes verwendete Beleuchtung nicht in Betracht.

Es wird vorausgesetzt, daß das weiße Tageslicht eine gleichmäßige Energieverteilung im sichtbaren Teile des Gitterspektrums besitzt.

1) Vergl. außer H. v. Helmholtz, Physiologische Optik, u. a. A. v. Hübl, Archiv f. wiss. Phot. I. 304. 1899. — C. Lloyd Morgan, Proc. Roy. Soc. of L. 68. 459. 1901.

I	II	III	IV	V	VI
·39	1·05	3·55	1·81	2·31	·96
·41	1·09	3·32	2·07	2·30	1·05
·43	1·16	3·05	2·30	2·19	·96
·45	1·26	2·85	2·50	2·09	·72
·47	1·40	2·26	2·68	1·54	·44
·49	1·57	1·73	2·82	·98	·21
·51	1·78	1·64	2·94	·80	·08
·53	2·00	1·43	3·04	·47	·02
·55	2·16	1·46	3·13	·43	·003
·57	2·27	1·55	3·20	·48	·00
·59	2·25	1·28	3·26	·29	·00
·61	2·06	1·17	3·30	·41	·00
·63	1·80	1·11	3·34	·65	·00
·65	1·47	·83	3·36	·72	·00
·67	1·04	·47	3·37	·80	·00
·69	·56	·01	3·38	·83	·00

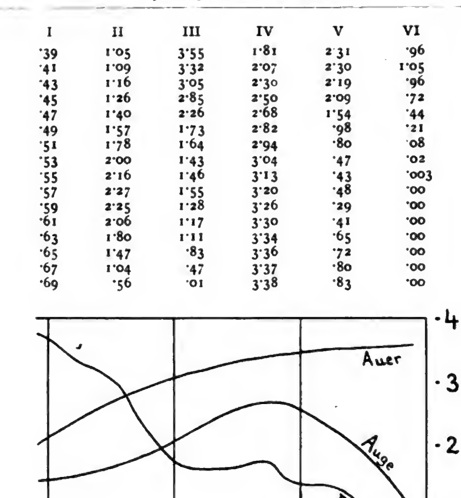


Fig. 7.

Die einzelnen Säulen der Tabelle geben an:

I. Wellenlänge des Lichts in μ.

II. u. III. Logarithmen der rel. Empfindlichkeiten, bezw. vom Auge und von der Platte.

IV. Logarithmen der rel. Energieintensitäten im Gitterspektrum der Auerbrenner.

V = III + IV − II − 2. Logarithmen der durch das Filter zu erzielenden Abschwächungsverhältnisse des Lichts.

VI. Absorptionskonstanten[1]) einer Lösung von $^1/_{1000}$ des Farbstoffs (etwa $K_2Cr_2O_7$).

In Fig. 7 sind die der Tabelle entsprechenden Kurven für Auge, Platte und Auerbrenner gezogen und in Fig. 8 die daraus

1) Definition siehe Anm. 3 S. 419 Bd. II dieser Zeitschr.

additiv abgeleitete nötige Korrektion (Kurve I) zusammen mit den Absorptionskurven für verschiedene Konzentrationen ($^3/_{1000}$, $^4/_{1000}$ und $^6/_{1000}$) von $K_2Cr_2O_7$, aq[1]) in $^1/_2$ cm dicker Schicht dargestellt. Es gilt nun, die Konzentration auszusuchen, deren Kurve durch Parallelverschiebung den Ordinaten nach möglichst genau zum Zusammenfallen mit der Korrektionskurve gebracht werden kann. Dies wird etwa mit einer Lösung von $^4/_{1000}$ in $^1/_2$ cm dicker Schicht

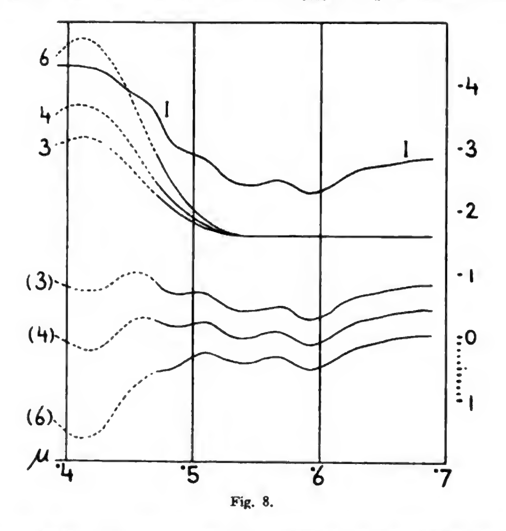


Fig. 8.

der Fall sein und die dabei noch übrigbleibenden Fehler werden durch eine der drei untersten Kurven gezeigt.

Allerdings bleibt hierbei vorläufig die Frage offen, mit welcher Genauigkeit es für praktische Zwecke nötig ist, die Filter zu wählen.

Die bei den verschiedenen Platten, Filter und Beleuchtungen zu verwendenden relativen Expositionszeiten lassen sich erst nach einer kleinen Umrechnung finden. —

1) Der punktierte Teil dieser Kurven deutet nur eine gewagte Vermutung an, kann aber wohl zur Veranschaulichung der Methode dienen.

Die bisher vorliegenden Messungsresultate der Spektralempfindlichkeit photographischer Platten sind von den Forschern in sehr verschiedener Weise wiedergegeben.

Ich habe deshalb unter möglichst plausiblen Annahmen versucht, alle Angaben auf die oben vorgeschlagenen Koordinaten umzurechnen und gebe hier zum Schluß einige Beispiele, die das Ergebnis solcher Umrechnung graphisch zeigen.

Wenn unter der gemachten Annahme über die Energieverteilung im verwendeten Spektrum $c_2 / T = 8$) die nach Eders Messungen (l. c.) gefundenen Punkte gleicher Schwärzung auf die gewählten

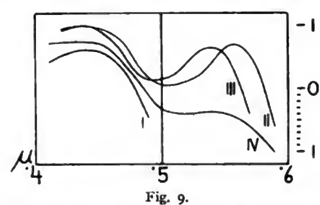


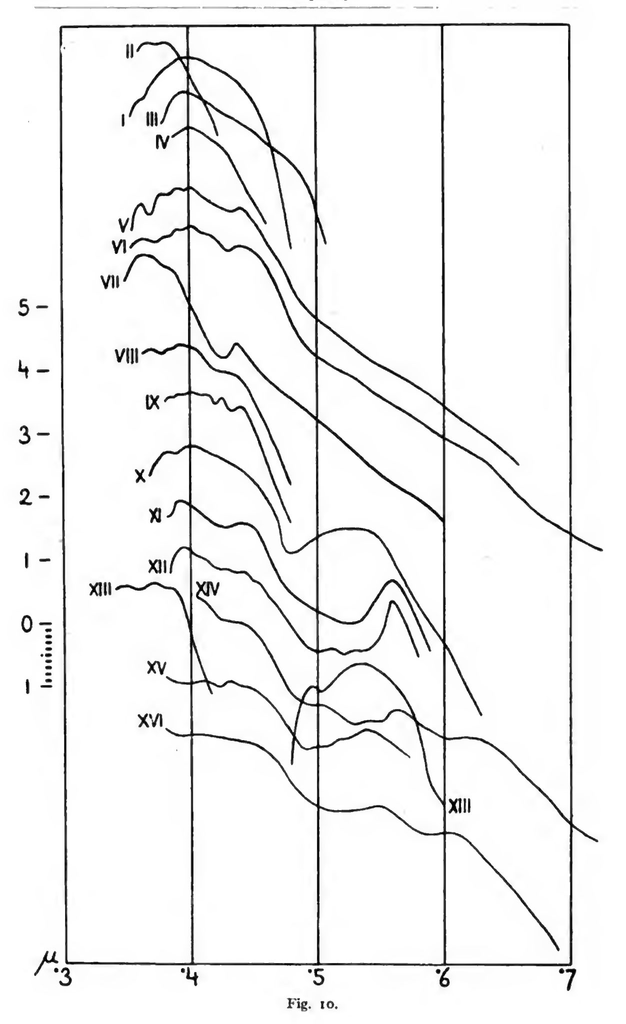
Fig. 9.

I. Reine Bromsilbergelatine. — II. Erythrosin-Schleussner.
III. Eosin-Badeplatte mit Ammoniakvorbad. — IV. Kongorot-Badeplatte.

Ordinaten umgerechnet werden, bekommt man die in Fig. 9 dargestellten Kurven.

Endlich sind in Fig. 10 die Bestimmungen der Spektralempfindlichkeit phot. Platten von Abney und Edwards,[1]) welche lange Zeit die besten waren, die man hatte, ebenfalls mit den Logar. der rel. Empfindlichkeit als Ordinate aufgezeichnet, nachdem sie unter der gleichen Voraussetzung über die Energieverteilung im verwendeten Spektrum umgerechnet waren. Die ausführlichen Tabellen sind leider oft von Druckfehlern entstellt, was ihre Verwertung erschwert. Bei der von Abney und Edwards benutzten Darstellungsweise ist zu bemerken, daß die bei Verwendung einer sehr gelben Lichtquelle mittels dem Prismenspektrum erhaltenen rel. Empfindlichkeiten noch dazu ohne weitere Umrechnung in das Gitterspektrum eingezeichnet sind, wodurch ein ganz übertriebenes Bild der Empfindlichkeit für weniger brechbares Licht entsteht.

1) Proc. Roy. Soc. of L. **47.** 249. 1890. Da es mir aber sehr zweifelhaft erschien, in welchem Grade eine Ausglättung der Kurven zulässig wäre, habe ich eine solche so gut wie nicht vorgenommen.



II
I
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XIII
5
4
3
2
1
0
1
μ
·3
·4
·5
·6
·7

Fig. 10.

Die Bedeutung der Nummern auf Fig. 10 sind nach den Tabellen von Abney (l. c.) die folgenden:

I. (Collodion plate) AgBr. — II. (Gelatine plate) AgCl. — III. (Gel. pl.) Ag_2BrJ.
IV. Ag_2BrCl. — V. $^3/_4$ AgBr, $^1/_4$ AgJ. — VI. $^1/_2$ AgBr, $^1/_2$ AgJ.
VII. $^3/_4$ AgCl, $^1/_4$ AgJ. — VIII. $^3/_4$ AgCl, $^1/_4$ AgBr. — IX. $^3/_4$ AgBr, $^1/_4$ AgCl.
X. AgBr stained with Erythrosin. — XI. $^3/_4$ AgBr, $^1/_4$ AgJ dyed with Erythrosin.
XII. $^1/_2$ AgBr, $^1/_2$ AgJ dyed with Erythrosin. — XIII. AgCl dyed with Erythrosin.
XIV. $^3/_4$ AgBr, $^1/_4$ AgJ dyed with Erythrosin and Cyanin.
XV. Edwards Isochromatic plate.
XVI. Edwards Isochromatic plate treated with Cyanin.

Die Schichtdicke, welche ja, wie Abney[1]) gezeigt, einen bedeutenden Einfluß auf die Spektralempfindlichkeit der Platten ausübt, hat keiner der Autoren gemessen. Abney hat dies selbst bei späterer Gelegenheit (l. c.) bedauert.

Wenn die Untersuchungen von Callier[2]) nur etwas ausführlicher (Angabe der rel. Expositionszeiten fehlt) wiedergegeben wären, hätten sie auch in diese Zusammenstellung aufgenommen werden können. Allerdings bestätigen sie auch, daß die Lage eines Maximums der Empfindlichkeit etwa im Blau sehr problematisch ist, wenn die Empfindlichkeit auf gleiche Energie bezogen wird.

Kopenhagen, Januar 1905.

(Eingegangen am 5. Januar 1905.)

Über die chemische Farbenhelligkeit des Tageslichts.

Von J. Precht und E. Stenger.

Die Helligkeitsverteilung im Spektrum des Tageslichts ist nach *optischen* Methoden mehrfach eingehend untersucht. Wir erwähnen in dieser Beziehung die Messungen von H. C. Vogel,[3]) der mit einem Spektrophotometer die Helligkeit der Sonne und des Himmelslichts für eine Reihe von Wellenlängen mit den entsprechenden Helligkeiten einer Petroleumlampe verglich, ferner die Arbeiten von

1) Journ. Cam. Club. **13,** 173. 1899. — Eders Jahrb. 1900. 302.
2) Bull. Ass. Belge **31.** 42. 1904. — Eders Jahrb. 1904. 131.
3) H. C. Vogel, Ber. Berl. Akad. 1880. S. 801.

Crova,[1]) über die Strahlung des diffusen Himmelslichts und endlich die eingehenden Untersuchungen von Else Köttgen,[2]) die sich auf die relative optische Farbenhelligkeit einer großen Zahl von Lichtquellen beziehen. Alle diese Arbeiten stimmen darin überein, daß im Himmelslicht die blauen Strahlen bedeutend überwiegen. Die Arbeit von Else Köttgen weicht insofern von den Ergebnissen anderer Beobachter ab, als sie im blauen Himmelslicht die Anteile an Blau größer fand, als bei direkter Sonnenbeleuchtung, doch scheint dies Resultat durch die besondere Art der Messung in dem betreffenden Fall beeinflußt.

Die *chemische* Farbenhelligkeit des Tageslichts ist quantitativ bis jetzt nicht untersucht, doch hat insbesondere H. W. Vogel[3]) zahlreiche Versuche über die Veränderlichkeit der photographischen Wirkung des Tageslichts angestellt, indem er eine Farbentafel mit farbigen Papierproben unter den verschiedensten Bedingungen aufnahm. Er benutzte dabei die von ihm angegebene Silbereosinplatte, bei der er jedoch wesentlich nur auf Blau- und Gelbgrünwirkung rechnen konnte, und beschränkte sich darauf, die Reihenfolge der einzelnen Farben nach der Intensität anzugeben, in der sie auf der Platte erschienen. Seine zahlreichen Beobachtungen, die teils in der Ebene, zumteil im Gebirge unter den mannigfachsten meteorologischen Verhältnissen gewonnen waren, gestatten eine Reihe wichtiger Schlüsse über die chemische Veränderlichkeit des Tageslichts. So vermochte er z. B. festzustellen, „daß ausnahmslos die Blauwirkung des diffusen Himmelslichts nach Sonnenuntergang hin verhältnismäßig zunimmt“.[4])

Die Frage nach der Veränderlichkeit des Tageslichts hat eine erhöhte Bedeutung gewonnen, nachdem die Auffindung neuer Farbstoffe und die dadurch erzielte Verbesserung der Farbenempfindlichkeit der photographischen Platten der Dreifarbenphotographie einen neuen Anstoß gab. Für die richtige Farbenwiedergabe ist dabei in erster Linie die Einhaltung des richtigen Belichtungsverhältnisses hinter den drei Filtern maßgebend, und zwar muß dies Verhältnis mit sehr viel größerer Genauigkeit eingehalten werden, als bei der Schwarz-Weiß-Photographie die richtige Belichtungszeit. Daraus geht hervor,

1) Crova, Compt. rend. **109.** S. 493. 1889.
2) Else Köttgen, Wied. Ann. **53.** S. 793. 1894.
3) H. W. Vogel, Handbuch d. Photogr. 4. Aufl. Bd. 2. S. 256ff. 1894.
4) l. c. S. 266.

daß bei geänderter Zusammensetzung des Tageslichts die Wiedergabe der Farben beträchtlich leiden wird, wenn man nach dem bei möglichst normaler Tagesbelichtung ermittelten Filterverhältnis die Belichtung vornimmt.

Um von der Größe der Unterschiede eine Vorstellung zu geben, sei folgendes Beispiel angeführt. Bei klarem Wetter und hellem, gleichmäßigem Licht ergab eine Filterbestimmung vom 20. 7. 04 hinter additiven Filtern der Höchster Farbwerke das Verhältnis Blau : Grün : Orange = 1 : 4 : 17, während eine mit gleichem Verhältnis am 22. 7. aufgenommene Platte das Blau so stark über- und das Orange so stark unterbelichtet zeigte, daß die Schwärzung photometrisch festgestellt wurde. Es fand sich das Verhältnis der Dichtigkeiten Blau : Grün : Orange = 0,17 : 0,026 : 0,032. Unter Annahmen, die wesentlich strenger sind als die bei Berechnung der Belichtungszeiten in der Dreifarbenphotographie jetzt üblichen (siehe unten) würde daraus folgen, daß zur Erzielung der gleichen Schwärzung 0,17 ein Filterverhältnis 1 : 5,8 : 24,3 eingehalten werden müßte, das heißt, daß die Grünaufnahme 45, die Orangeaufnahme 43 % länger zu belichten wären oder daß die Grün- und Orangehelligkeit des Tageslichts auf etwa $^2/_3$ des normalen Wertes gesunken sind.

Ergibt sich aus solchen Versuchen einerseits, daß Filterbestimmungen bei Tageslicht mit großen Ungenauigkeiten behaftet sein müssen, so folgt daraus andererseits, daß man durch Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten über die Größe der in Betracht kommenden Änderungen auf photometrischem Wege einen sicheren Anhalt gewinnen kann. Wir haben darüber eine Anzahl von Beobachtungen angestellt, die zwar bis jetzt nur ein geringes Material darstellen, die aber hier besprochen sein mögen, weil die Jahreszeit gegenwärtig einer Fortführung der Versuche hinderlich ist und außerdem die Versuche ergeben haben, daß die gefundenen Unterschiede wohl nur zum Teil der Veränderung der chemischen Helligkeit des Tageslichts zugeschrieben werden können.

In möglichster Anlehnung an die Praxis sind unsere Versuche mit einer ähnlichen Anordnung durchgeführt, wie sie zu Filterbestimmungen dient. Mit einer Dreifarbenkamera mit vertikaler Verschiebung des Filterschlittens im Format $6^1/_2 \times 18$ wurde eine mit photographischem Rohpapier bespannte Tafel aufgenommen. Ihr Abstand vom Apparat war in allen Fällen rund 1 m; die Be-

lichtungszeit betrug stets 3:9:27 Sekunden,[1]) wobei durch geeignetes Abblenden des Objektivs dafür gesorgt wurde, daß in allen Fällen bei der 45 Sekunden dauernden Entwicklung in Edinollösung (5 %) mittlere Dichtigkeiten des reduzierten Silbers erhalten wurden, wie sie etwa den Halbtönen eines normalen Negativs entsprechen. Durch eine einfache Vorrichtung war es ermöglicht, auf einer $6^1/_2 \times 18$-Platte, Perchromo Perutz Em. 4510, zwei Aufnahmen mit charakteristischen Unterschieden zu vereinigen. Die Unterschiede je zweier Aufnahmen sind in unseren Versuchen im allgemeinen weniger groß als sie unter anderen Verhältnissen sein können, da alle Aufnahmen an der Ostseite der technischen Hochschule, teils in einem durch außergewöhnlich große Fenster atelierähnlich erleuchteten Raum, teils auf einem geräumigen Altan im Freien ausgeführt wurden.

Die Filter werden am einfachsten durch die von ihnen durchgelassenen Spektralbezirke charakterisiert. Bei elektrischem Bogenlicht fand sich mit vollkommen geöffnetem Spalt eines mit geeichter Skala versehenen Taschenspektroskops für:

Blau . . . . . $\lambda = 410$ bis 490,
Grün. . . . . $\lambda = 505$ bis 580,
Orange . . . . $\lambda = 570$ bis 725.

In den folgenden Tabellen stellen wir eine Auswahl unserer Beobachtungen zusammen.

Tabelle I.

Datum	Tageszeit	Ort	Witterung	Relative Dichtigkeit Blau : Grün : Orange		Belichtungsverhältnis
				gemessen	berechn. f. Blau = 1	
27. 10. 04	11h a. m.	im Freien	Sonne, heller klarer Tag	0,388 : 0,380 : 0,392	1,00 : 0,98 : 1,01	1 : 3,2 : 8,8
27. 10. 04	11h 10 a. m.	im Zimmer	Schatten	0,359 : 0,273 : 0,300	1,00 : 0,76 : 0,83	1 : 5,6 : 14,0

Folgerung: Unter in allen übrigen Teilen ganz gleichen Verhältnissen zeigt die Aufnahme im Schatten eine relativ stärkere Abnahme der Helligkeit für Orange und Grün, als für Blau.

1) Für die Blauaufnahme auf etwa 3 % verbürgt, für die anderen entsprechend sicherer.

Tabelle II.

Datum	Tageszeit	Ort	Witterung	Relative Dichtigkeit Blau : Grün : Orange gemessen	berechn. f. Blau = 1	Belichtungsverhältnis
16.11.04	11h 45 a. m.	im Freien	Sonne, klarer Herbsttag, sonnig	0,455 : 0,472 : 0,473	1,00 : 1,04 : 1,04	1 : 2,7 : 8,1
16.11.04	3h 50 p. m.	im Freien	im Schatten	0,718 : 0,642 : 0,644	1,00 : 0,89 : 0,90	1 : 4,0 : 11,7

Folgerung: Die außerordentliche Ungleichheit der Beleuchtung (mittags Sonne, nachmittags Schatten) bedingt auch bei Aufnahmen im *Freien* ein beträchtliches Zurückbleiben der Grün- und Orangewirkung bei abnehmender Helligkeit.

Tabelle III.

Datum	Tageszeit	Ort	Witterung	Relative Dichtigkeit Blau : Grün : Orange gemessen	berechn. f. Blau = 1	Belichtungsverhältnis
15.11.04	10h 45 a. m.	im Zimmer	klar, heiter	0,864 : 0,828 : 0,863	1,00 : 0,96 : 1,00	1 : 3,3 : 9,0
17.11.04	10h 30 a. m.	im Zimmer	trüb, nebelig	0,263 : 0,210 : 0,177	1,00 : 0,80 : 0,67	1 : 5,1 : 21,3

Folgerung: Unter gleichen Aufnahmeverhältnissen bei klarem und sehr trübem Wetter zu gleicher Tageszeit ergibt sich hiernach eine starke Abnahme der Wirkung der grünen, eine noch stärkere für die roten Strahlen.

Zu diesen drei Tabellen ist zu bemerken, daß die Werte in jeder einzelnen streng vergleichbar sind, da die zwei Aufnahmen sich auf der gleichen Platte befinden.

Die Zahlen der letzten Kolonne geben an, welches Belichtungsverhältnis statt des angewandten 1 : 3 : 9 in dem betreffenden Falle benutzt werden müßte, um die gleiche Dichtigkeit 1 hinter allen drei Filtern zu erhalten. Für die Berechnung wurde die durch die Erfahrung bestätigte Annahme gemacht, daß die photographische Wirkung sich mit der Belichtung nach einem Exponentialgesetz ändert, daß also die charakteristische Kurve bei logarithmischer Darstellung im Bereich der normalen Belichtungen eine gerade Linie ist. Wir haben die vereinfachende, wie eine spätere Mitteilung zeigen wird, annähernd richtige Annahme gemacht, daß diese gerade Linie für blaues, grünes und orangefarbenes Licht gleiche Neigung gegen die Abszissenachse hat, und zwar haben wir denjenigen

Wert benutzt, der sich für das in das Blaufilter fallende Eigenmaximum des Bromsilbers ergibt, wenn man den Logarithmus der Belichtung und die relative Dichtigkeit im gleichen Maßstab aufträgt. Er beträgt in unserm Fall 41° 24'. Ist d der Unterschied der Blau- und Gründichtigkeit nach der vorletzten Kolonne unserer Tabellen, so bezeichnet

$$e = \frac{d}{\operatorname{tg} 41^\circ\, 24'}$$

denjenigen Logarithmus, der zu log 3 addiert werden muß, damit der erhaltene Logarithmus der Dichtigkeit 1 entspricht. Der zugehörige Numerus gibt dann die Zahl für Grün im Belichtungsverhältnis der letzten Kolonne. Die Rechnung für Orange ist ganz entsprechend. Über die Größe des Fehlers, der durch Einführung der gleichen Neigung bei den drei Geraden gemacht wird, können wir eine zahlenmäßige Angabe noch nicht machen. Bei der guten Farbenempfindlichkeit der Perchromoplatten ist er gewiß nicht bedeutend.

In der bisherigen Praxis der Dreifarbenphotographie wird angenommen, daß die Dichtigkeit der Belichtungszeit unmittelbar proportional ist.[1] Diese Annahme ist nicht zutreffend.

Über den Einfluß der Entwicklungsdauer auf das Resultat sei noch eine allgemeine Bemerkung hier eingeschaltet, die für alle Untersuchungen mit farbenempfindlichen Platten wichtig ist. Schon H. W. Vogel hat im Falle der Eosinsilberplatten beobachtet,[2] daß ihre Gelbgrünempfindlichkeit nur bei ausreichender Entwicklungsdauer zur Geltung kommt. Dasselbe gilt, wenn auch nicht in gleichem Masse, bei den für Dreifarbenaufnahmen geeigneten Platten. Andererseits vermindern sich die Farbenunterschiede, wenn nahe das Maximum der Dichtigkeit erreicht wird. In unsern Versuchen ist, wie schon oben erwähnt, die Entwicklungsdauer verhältnismäßig kurz bemessen, um Dichtigkeiten zu erhalten, wie sie den Halbtönen entsprechen, weil diese für die Richtigkeit der Farbenwiedergabe die wichtigsten sind.

Im folgenden stellen wir unser weiteres Beobachtungsmaterial in Verbindung mit dem früheren, geordnet nach abnehmender Lichtintensität., zusammen.

[1] Vgl. MIETHE, Dreifarbenphotographie. Halle, 1904. S. 36 und S. 40.

[2] H. W. VOGEL, Handbuch, 4. Aufl. Bd. 2, S. 255. 1894.

Tabelle IV.

Nr.	Datum	Tageszeit	Relative Dichtigkeit Blau : Grün : Orange gemessen	berechn. f. Blau = 1	Belichtungsverhältnis
			I. Bei Sonne, im Freien, Probetafel in Sonne.		
1.	27. 10. 04	11h a. m.	0,388 : 0,380 : 0,392	1 : 0,98 : 1,01	1 : 3,2 : 8,8
2.	16. 11. 04	11h 45 a. m.	0,455 : 0,472 : 0,473	1 : 1,04 : 1,04	1 : 2,7 : 8,1
3.	6. 12. 04	3h 10 p. m.	0,414 : 0,377 : 0,294	1 : 0,91 : 0,71	1 : 3,8 : 19,2
			II. Im Freien, im Schatten.		
4.	16. 11. 04	3h 50 p. m.	0,718 : 0,642 : 0,644	1 : 0,89 : 0,90	1 : 4,0 : 11,7
			III. Bei Sonne im Zimmer, Tafel im Schatten.		
5.	7. 11. 04	11h a. m.	0,530 : 0,490 : 0,545	1 : 0,92 : 1,03	1 : 3,7 : 8,3
6.	15. 11. 04	10h 45 a. m.	0,864 : 0,828 : 0,863	1 : 0,96 : 1,00	1 : 3,3 : 9,0
7.	14. 11. 04	11h a. m.	0,621 : 0,568 : 0,585	1 : 0,92 : 0,94	1 : 3,7 : 10,5
8.	12. 11. 04	11h a. m.	0,391 : 0,372 : 0,355	1 : 0,95 : 0,91	1 : 3,4 : 11,4
9.	27. 10. 04	11h 10 a. m.	0,359 : 0,273 : 0,300	1 : 0,76 : 0,83	1 : 5,6 : 14,0
			IV. Trüb, regnerisch, im Freien.		
10.	30. 11. 04	12h 5 p. m.	0,745 : 0,712 : 0,636	1 : 0,96 : 0,85	1 : 3,3 : 13,3
11.	29. 11. 04	3h 5 p. m.	0,631 : 0,471 : 0,382	1 : 0,75 : 0,61	1 : 5,8 : 24,9
			V. Trüb, regnerisch, im Zimmer.		
12.	17. 11. 04	10h 30 a. m.	0,263 : 0,210 : 0,177	1 : 0,80 : 0,67	1 : 5,1 : 21,3

Überblickt man diese Zahlenergebnisse im Zusammenhang, so muß man sagen, daß sich durchgehends eine Abnahme der Grün- und Rotwirkung zeigt im Vergleich zur Blauwirkung, wenn man die Aufnahmen nach fallender Lichtstärke ordnet. Die fünf Gruppen der Tabelle bringen das allein noch nicht zum Ausdruck, es ist vielmehr auch innerhalb der einzelnen Gruppen die Abnahme der Lichtstärke mit der Tages- und Jahreszeit zu beachten, um diese Gesetzmäßigkeit deutlich hervortreten zu lassen. So ist das Ergebnis der Beobachtung 3 leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, daß es anfangs Dezember kurz vor Sonnenuntergang erhalten wurde. Zu den Beobachtungen 5 bis 8 ist zu bemerken, daß dabei die Sonne den Boden des Zimmers beleuchtete. Der Unterschied zwischen Versuch 11 und 12 erklärt sich, wie ersichtlich, aus der verschiedenen Tageszeit der Aufnahmen. Andernfalls müßte man erwarten, daß 12 das höchste Belichtungsverhältnis ergäbe. Die einzige Beobachtung, die sich den übrigen nicht widerspruchslos einfügt, ist No. 9, doch haben hier wahrscheinlich unbeachtet gebliebene meteorologische Verhältnisse mitgewirkt. Im übrigen ist aber die angegebene Beziehung überall klar ersichtlich.

Das Ergebnis läßt sich auch so aussprechen, daß man sagt, bei Abnahme der objektiven Helligkeit nimmt die Blauwirkung

verhältnismäßig weniger ab, oder auch, bei abnehmender Intensität nehmen Grün und Rot in ihrer Wirkung verhältnismäßig stärker ab, beim Wachsen der Intensität stärker zu als die Blauwirkung. Unsere Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den oben angeführten Angaben von H. W. Vogel, werden aber außerdem durch die praktische Erfahrung bestätigt. Es ist eine alte Regel, daß man Aufnahmen von Gemälden mit überwiegend grünen und roten Tönen am besten in direktem Sonnenlicht macht.

Für die Praxis der Dreifarbenaufnahmen ziehen wir den Schluß, daß ganz allgemein für geringe Lichtstärken das Belichtungsverhältnis im Sinne einer Verlängerung der Exposition hinter dem Grün- und Rotfilter zu ändern ist. Die Größe der Änderung kann nach unsern Versuchen in ungünstigen Fällen weit mehr als 100 Prozent betragen. Nur eine über alle Jahres- und Tageszeiten durchgeführte Untersuchung kann die quantitativen Verhältnisse hier völlig klarstellen.

Erwägt man die verschiedenen Umstände, die für eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen in Frage kommen, so wäre zunächst auf Grundlage der optischen Messungen zu folgern, daß bei abnehmender Intensität eine objektive Änderung der Helligkeit in dem auch photographisch festgestellten Sinne erfolgt, das heißt, daß in Wirklichkeit die Helligkeit der blauen Anteile des Tageslichts geringeren Schwankungen unterliegt als die Helligkeit der grünen und orangefarbenen Anteile. Wenn nun auch diese Auffassung keineswegs widerlegt ist, so bleibt außerdem zu bedenken, daß ja die photographisch erhaltenen Resultate gewiß stark beeinflußt werden durch die vielen Stufen, die zu ihrer Gewinnung führen. Für die vorliegende Untersuchung kommt es dabei vor allem an auf die Farbenempfindlichkeit der benutzten Platten und ihre Schwärzungskurven bei Beleuchtung mit Licht verschiedener Wellenlänge. Abgesehen davon, daß ja die Schwellenwerte der ersten bemerkbaren Lichteinwirkung, ebenso wie die Unterschiedsschwellen bei größeren Lichtmengen für das Licht der drei Filterbezirke nachweisbar verschieden sind, sind die Schwärzungskurven für das Filterlicht nicht gleiche, sondern unter Umständen stark *verschiedene Funktionen zwischen Lichtmenge und Dichtigkeit.* Bei logarithmischer Darstellung werden die geradlinigen Teile der drei Kurven also wahrscheinlich verschiedene Neigung gegen die Abszissenachse haben und nur darin übereinstimmen, daß für große Lichtmengen alle drei Kurven den *gleichen* Maximalwert der Dich-

tigkeit erreichen, also ineinanderfließen und für weiter wachsende Lichtmengen längere Zeit parallel der Abszissenachse verlaufen.

Ergibt sich hieraus einerseits, daß für große Intensitäten alle Farbenunterschiede bei der photographischen Wiedergabe verschwinden müssen, so zeigt andererseits der angedeutete Verlauf der Schwärzungskurven, daß für kleine Lichtmengen schon aus dieser Ursache allein das gefundene Verhalten erklärbar sein würde. Wir verweisen in dieser Beziehung auf den interessanten Gang der historischen Entwicklung in der Auffassung der genau entsprechenden, beim menschlichen Auge beobachteten Erscheinungen. Während Seebeck 1837 schreibt,[1]) daß „in der Dämmerung bekanntlich die wenigst brechbaren Strahlen zuerst aus dem Licht der Atmosphäre verschwinden, wodurch die bekannten Änderungen im Aussehen der Farben entstehen," erkennt man später, daß diese Erklärung der Erscheinungen durch objektive Änderungen der Zusammensetzung des Tageslichts irrtümlich ist und Helmholtz gibt in der ersten Auflage seines Handbuchs der physiologischen Optik[2]) eine Kurvendarstellung (objektive Lichtstärke als Funktion der Empfindungsstärke) für gelbes und violettes Licht, welche durchaus dem oben für die Filterbezirke gefundenen photographischen Verhalten analog ist. In der späteren Auflage hat dann Helmholtz diese Darstellung weggelassen, da sie nicht mehr in jeder Beziehung den neueren von A. König[3]) gefundenen Ergebnissen entsprach. Jedenfalls wird die physiologische Tatsache, die man kurz als das Phänomen von Purkinje zu bezeichnen pflegt, jetzt ausschließlich als bedingt durch die Eigenschaften unseres Sehorgans aufgefaßt.

Bei der weitgehenden Übereinstimmung, die zwischen dem Verhalten der photographischen Platte gegen Licht verschiedener Wellenlänge und dem ganz analogen Verhalten des menschlichen Auges besteht, wollen wir den Gedanken nicht unausgesprochen lassen, daß die entsprechenden Erscheinungen beim Auge vielleicht auf das photochemische Verhalten der in ihm vorhandenen lichtempfindlichen Substanzen zurückführbar sind.

1) Seebeck, Pogg. Ann. **42.** S. 222. 1837.
2) Helmholtz, Physiolog. Optik, 1. Aufl. S. 318. 1867.
3) A. König, Ges. Abhandlungen zur physiolog. Optik. Leipzig 1903.

Hannover, Techn. Hochschule, 12. Januar 1905.

(Eingegangen am 17. Januar 1905.)

Photochemische Farbenhelligkeit des Bogenlichts.

Von J. Precht und E. Stenger.

(Mit 1 Figur.)

In einer früheren Arbeit [1]) haben wir mit Hilfe einer indirekten Bogenlichtbeleuchtung für eine Reihe Plattensorten und Filter die gleicher Dichtigkeit entsprechenden Belichtungsverhältnisse bestimmt. Es war nun von Interesse, die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Bogenlichts vom Energieverbrauch kennen zu lernen. Um das Resultat kurz vorweg zu nehmen, so hat sich aus unsern Versuchen ergeben, daß mit steigendem Energieverbrauch die Menge der blauen Strahlen mehr zunimmt als die der grünen und roten, ein Verhalten, wie es nach den Strahlungsgesetzen erwartet werden muß.

Zu den Versuchen wurde im wesentlichen dieselbe Anordnung benutzt, die wir in unserer früheren Arbeit beschrieben haben. Eine Bogenlampe für indirekte Beleuchtung in fester Aufhängung bestrahlte eine mit weißem Papier bespannte Probetafel, die aus einem konstanten Abstand mit einer Dreifarbenkamera aufgenommen wurde. Der Filterschlitten des Apparats enthielt gekittete Filter, deren Durchlässigkeit

im Blau von $\lambda = 410—490$,
im Grün von $\lambda = 505—580$,
im Orange von $\lambda = 570—725$

sich erstreckte. Das Belichtungsverhältnis hinter diesen Filtern war bei allen Aufnahmen 1:2:4 und zwar betrug die Blauexposition in allen Fällen drei Sekunden. Wir benutzten Perchromo-Platten, entwickelt in käuflicher Edinollösung 5:100 während 45 Sekunden. Unsere Bogenlampe brennt normal mit einer Stromstärke von 14 bis 15 Ampère. Sie liefert vergleichbare Resultate, wenn man die Belichtungszeit kurz nach einer neuen Regulierung der Kohlenstellung beginnt. Die Änderung des Energieverbrauchs konnte in weiten Grenzen mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes erreicht werden; wir haben Beobachtungen zwischen 400 und 1000 Watt ausgeführt. Die Messung der Energie geschah fortlaufend mit Präzisions-Ampère- und Voltmetern während der ganzen Dauer jeder Exposition. Geringe Schwankungen, wie sie bisweilen während der Rotexposition auftraten, sind durch Einsetzen des Mittelwerts ausgeglichen.

Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung unserer Beobachtungsresultate.

1) J. Precht u. E. Stenger, Zeitschr. f. wiss. Phot. II. 410. 1904.

Tabelle 1.

Blau					Grün					Orange				
Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r	Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r	Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r
10,6	37,0	392,2	2,59	0,331	10,6	37,0	392,2	2.59	0,328	10,6	37,0	392,2	2,59	0,272
13,2	46,5	613,8	2,79	0,532	13,2	47,0	620,4	2,79	0,429	13,0	47,0	611,0	2,79	0,376
15,9	44,0	699,6	2,85	0,617	15,8	42,0	663,6	2,82	0,412	15,9	39,5	628,1	2,80	0,384

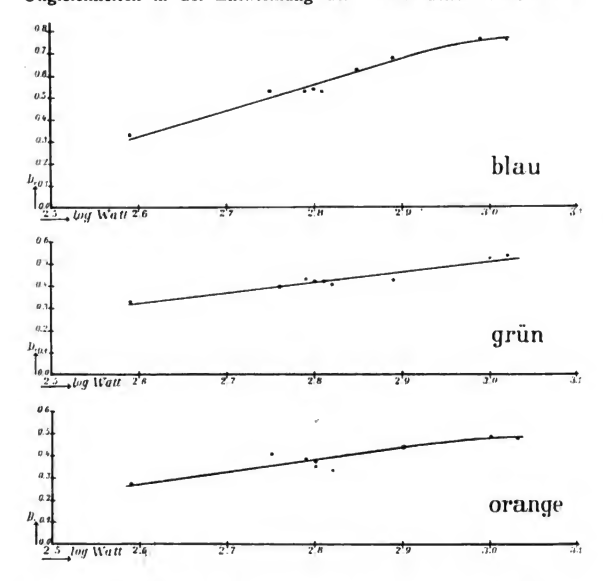
Tabelle 2.

Blau					Grün					Orange				
Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r	Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r	Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r
13,2	43,0	567,6	2,75	0,276	13,0	44,0	572,0	2,76	0,204	13,0	43,2	561,6	2,75	0,218
14,6	43,0	627,8	2,80	0,292	14,8	43,0	636,4	2,80	0,224	15,4	41,0	631,4	2,80	0,174
14,0	46,5	651,0	2,81	0,282	14,0	46,5	651,0	2,81	0,217	14,1	46,5	655,7	2,82	0,152

Tabelle 3.

Blau					Grün					Orange				
Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r	Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r	Amp.	Volt	Watt	log Watt	D_r
16,0	49,0	784,0	2,89	0,365	16,0	49,0	784,0	2,89	0,251	15,9	49,5	787,1	2,90	0,256
19,7	50,0	985,0	2,99	0,436	20,4	49,3	1005,7	3,00	0,345	20,2	49,4	997,9	3,00	0,314
21,5	48,2	1036,3	3,02	0,451	21,5	48,2	1036,3	3,02	0,362	22,0	48,7	1071,4	3,03	0,313

Jede dieser Tabellen stellt eine Plattenserie mit gleicher Entwicklung dar, so daſs deren Einzelwerte streng vergleichbar sind. Um die Übersicht über die gesamten Beobachtungen zu erleichtern, haben wir die Dichtigkeit als Funktion des Logarithmus des Wattverbrauchs aufgetragen. Man erhält dann einen sehr nahe geradlinigen Verlauf der Beobachtungen und kann nun, um die Ungleichheiten in der Entwicklung der verschiedenen Serien aus-



zugleichen, die einzelnen Geraden parallel mit sich verschieben. (Wie weit dieses Verfahren zulässig ist, behandeln wir in einer späteren Mitteilung über den Einfluß der Entwicklungsdauer. Hier sei nur soviel bemerkt, daß die entstehenden Fehler innerhalb der sonstigen Fehlergrenze der Beobachtungen liegen.) Dadurch erhält man die Beobachtungen für jede Farbe in einem zusammenhängenden Kurvenzug, der wieder sehr nahe geradlinigen Verlauf hat, wie die beistehende Kurventafel erkennen läſst. Die meisten

Werte liegen naturgemäſs im Bereich des normalen Energieverbrauchs, für den die Lampe bestimmt ist.

Die Zahlenergebnisse werden anschaulicher, wenn wir aus der Kurventafel die Dichtigkeiten in Zwischenräumen von je 100 Watt ablesen. Aus diesen Werten folgt dann das Verhältnis der Dichtigkeiten Blau : Grün : Orange, bezogen auf Blau = 1, für jeweils gleichen, von 100 zu 100 Watt steigenden Energieverbrauch.

Tabelle 4.

Watt	log Watt	Abgelesene Dichtigkeit			Berechn. Dichtigk. f. Blau = 1		
		Blau	: Grün	: Orange	Blau	: Grün	: Orange
400	2,602	0,322	0,324	0,270	1	1,01	0,84
500	2,699	0,438	0,371	0,327	1	0.85	0,75
600	2,778	0,524	0,408	0,370	1	0,78	0,71
700	2,845	0,608	0,438	0.410	1	0,72	0,68
800	2,903	0,678	0,465	0,443	1	0,69	0,66
900	2,954	0.732	0,491	0,469	1	0,67	0,64
1000	3,000	0,760	0,512	0,485	1	0,68	0,64

Die geradlinigen Stücke der Kurven für die verschiedenen Farben gestatten eine interessante Folgerung über die sogenannte Abstufung. Wählt man den Maſsstab auf beiden Achsen gleich groſs, so finden sich folgende Winkel zwischen den Geraden und der Abszissenachse: für Blau 49,4°, für Grün 25,2°, für Orange 29,8°. Folglich ist bei gleicher Änderung des Energieverbrauchs die Änderung der Dichtigkeit im Blau sehr viel beträchtlicher als im Grün und Orange. Dieses ist ja auch das wesentliche Resultat, das durch die zuletzt angegebene Tabelle ausgedrückt wird. Mit steigendem Energieverbrauch, also wachsender Lichtstärke, nimmt die chemische Wirkung der blauen Strahlen schneller zu als die der grünen und orangefarbenen.

Das erhaltene Ergebnis ist in vollkommener Übereinstimmung mit dem, was nach den Strahlungsgesetzen erwartet werden muſs. Denn da mit erhöhtem Energieaufwand die Temperatur steigt, so steigt damit der Anteil der kurzen Wellen in der Gesamtstrahlung.

Hannover, Techn. Hochschule, 18. Januar 1905.

(Eingegangen am 20. Januar 1905.)

Ein neuer Dreifarbenprojektionsapparat.

Von H. Reising.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Hatte das Aufnahmeverfahren für Photographien in natürlichen Farben durch die Erfindungen des Herrn Prof. Miethe eine Vereinfachung erfahren, so wurde es andererseits notwendig, für eine gute Wiedergabe der Teilbilder durch Projektion einen zuverlässig arbeitenden Apparat zu konstruieren. Mit der Durchführung dieser Konstruktion betraute Herr Prof. Miethe die Optische Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Berlin-Friedenau. Die Lösung der gestellten Aufgabe gelang der Optischen Anstalt recht vollkommen, wie die Resultate und Erfolge, die erzielt wurden, beweisen. Eine kurze Beschreibung des Apparats lassen wir folgen.

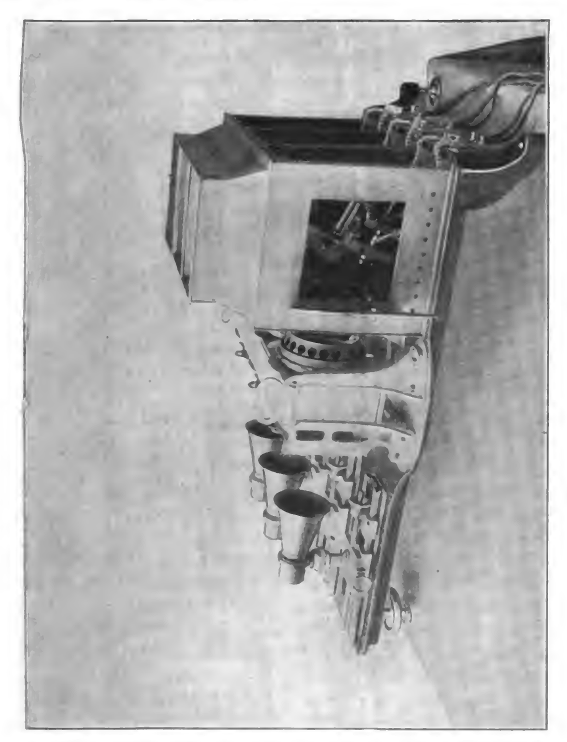
Der neue Dreifarbenprojektionsapparat besteht aus drei nebeneinander angeordneten Projektionsapparaten, deren jeder zur Projektion eines einfachen Teilbildes dient. Eine gemeinsame stabile Grundplatte mit Ausbrüchen für Luftzutritt und der Belastung angepaßten Rippenverstärkungen trägt an einer verbreiterten Seite einen dreifachen Lampenkasten; diesem sind zwei Platten vorgelagert, welche durch T-förmige Winkel gehalten sind und an den Außenseiten Bajonettriegel für die Kondensaren besitzen. Der Abstand der beiden Platten ist so gewählt, daß derselbe einer für sämtliche Beleuchtungssysteme gemeinsamen Wasserkammer Raum und Halt gewährt.

Für die Beleuchtung wurden dreifache Kondensoren gewählt. Die der Lichtquelle am nächsten liegende Linie hat Meniskusform, um einen geringen Abstand für die Lichtquelle und dadurch größere Ausnutzung derselben zu erreichen. Die hinter der Meniskuslinse liegende bikonvexe Linse größeren Durchmessers macht die Lichtstrahlen achsenparallel. Durch das dritte Glied, eine Plankonvexlinse, wird dann das Licht in einem der Objektivbrennweite entsprechenden Abstande wieder vereinigt.

Um eine richtige Wiedergabe der Farben zu erzielen, sind die Kondensoren aus farblosem Borosylicat-Crownglas hergestellt; dasselbe ist sehr gut gekühlt, so daß auch bei hoher Beanspruchung (stehen doch die Bogenlampen nur etwa 10—12 cm von der Linse entfernt) ein Springen der Linsen nicht eintreten dürfte. Auch läßt die Anordnung der Lampen und Beleuchtungssysteme einen kontinuierlichen Luftstrom die Glasflächen bestreichen um eine zu weit gehende Erwärmung zu verhindern. Zwischen Lichtquelle und Meniskuslinse ist ferner eine Hartglasscheibe eingeschaltet, so daß das Wasser der Kühlkuvette selbst bei zweistündiger Projektion nur lauwarm wird.

An der vorderen Schmalseite der Grundplatte sind Schwalbenschwanzführungen für die Verschiebung der Objektive in der Richtung der optischen Achse aufgesetzt. Die Länge dieser präzisen Führungen ist so bemessen, daß Objektive bis zu 50 cm Brennweite Verwendung

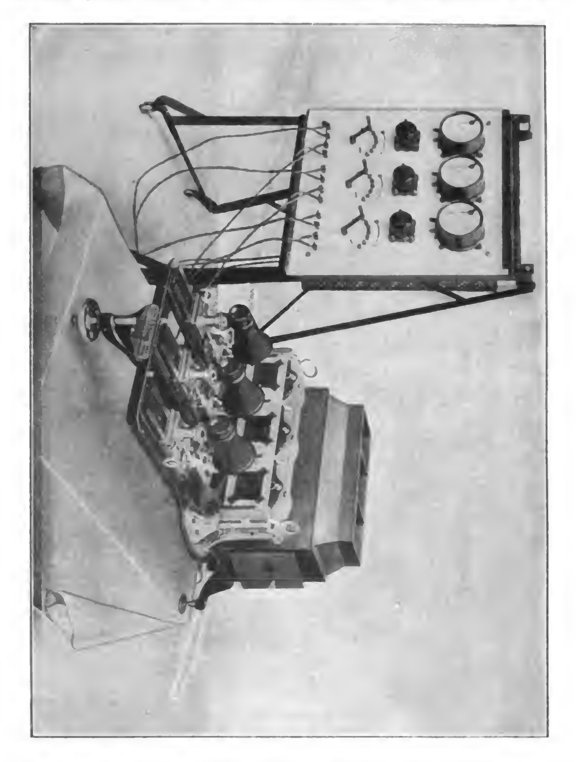
finden können. Da die drei Objektive eine außerordentlich gute aprochromatische Korrektion erfordern, so wurde hierfür ein Spezialtypus konstruiert. Es gelang dadurch, Teilbilder von genau gleicher Größe und präziser Schärfe zu erzielen.



Die Höhenverstellung der Objektive erfolgt mittels prismatischer Führung. Zum Ausrichten des Apparates auf die Schirmmitte dient eine besondere Handradschraube. Die beiden seitlichen Objektive tragen Querschlitten mit Feineinstellungen durch Mikrometerschraube, um dieselben bei verschiedenen Projektionsdistanzen nähern oder entfernen zu

können, was zur Erreichung einer vollkommenen Deckung der drei Teilbilder notwendig ist.

Die Filter sind vorn auf die Objektivtuben aufgesetzt und erhalten so einen guten Schutz, da sie nur beim Projizieren beansprucht werden.



Eine besondere Verdunklungseinrichtung erlaubt je nach Bedarf, einzelne oder sämtliche Teilbilder zu verdunkeln. Störendes Licht wird durch die Lichtfänger abgehalten, welche auf das freie Tubusende der Objektive aufgesetzt sind.

Als Lichtquelle dienen drei Bogenlampen mit Handregulierung, deren gleichmäßige Funktion durch Regulierwiderstände ausgeglichen und auf gemeinsamer Schalttafel an 3 Ampèremetern kontrolliert wird. Die Lampen werden mit einem Strom von 10—35 Ampère gespeist. Kalklicht läßt sich ebenfalls verwenden, doch ist die durchleuchtende Kraft desselben geringer und es leidet die Farbenreinheit der Projektion bei Verwendung desselben. Steht eine genügend starke Speiseleitung nicht zur Verfügung und ist eine Beschränkung der Größe des projizierten Bildes angängig, so lassen sich sehr gute Resultate auch mit Nernst-Projektionslampen erzielen, deren Bedienung eine verhältnismäßig einfache ist.

Die einzelnen Teilbilder sind durch praktische übergreifende Ecken auf einer Aluminiumplatte gehalten, welche im gleichen Abstande wie die optischen Achsen drei rechteckige Ausschnitte besitzen nnd bei der Projektion von Blattfedern gehalten werden. Die gleichmäßige Vereinigung der drei Teilbilder zu einem harmonischen naturfarbigen Bild erfordert genaue Justierung der einzelnen Teilbilder in ihrer Lage zueinander. Diese Arbeit läßt sich im Apparat, sowie auch mittels besonderer Hilfseinrichtungen ausführen.

Der Apparat der Optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Berlin-Friedenau, war gelegentlich der Weltausstellung in St. Louis im Hörsaal der deutschen Unterrichtsabteilung ausgestellt. Es wurden Vorführungen mehrerer Bilderserien deutscher Landschaften, Kulturbilder etc., sämtlich Aufnahmen des Herrn Prof. Dr. Miethe, veranstaltet, die lebhaften Beifall fanden.

(Eingegangen am 1. Dezember 1904.)

Preislisten etc.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. Isolar-Platten und -Planfilms. „Agfa"-Blitzlicht. (Prospekte.)

Siemens & Halske, A.-G., Berlin. Beschreibung des Oscillographen; mit Abbildungen des Apparats und von 10 Oscillogrammen.

Neueste Erfindungen in Bild und Wort. Illustrierte Zeitschrift, herausgegeben vom Patentanwalt Sack, Leipzig.

Romain Talbot, Berlin. Katalog über Neuheiten: mit Abbildungen.

First American Photographic Salon at New York; mit Reproduktionen.

Patentbericht,

mitgeteilt vom Patentanwalt Dr. Fritz Fuchs, dipl. Chemiker und Ingenieur Alfred Hamburger, Wien VII, Siebensterngasse 1.

Auskünfte in Patentangelegenheiten werden Abonnenten dieser Zeitschrift unentgeltlich erteilt. Gegen die Erteilung unten angeführter Patentanmeldungen kann binnen zweier Monate Einspruch erhoben werden. Auszüge aus der Patentbeschreibung und ev. Skizze der Zeichnung werden von dem angeführten Patentbureau zum Preise von 5 Kronen angefertigt.

Österreich.

Einspruchsfrist bis 15. Februar 1905.

Kl. 57b. Dr. Riebensahm & Posseldt, G. m. b. H. in Berlin. — Verfahren zur Herstellung von Pigmentbildern. Ein in einer mit Farbstoff versetzten Halogen-Gelatine-Emulsionsschicht erzeugtes Silberbild behandelt man nachträglich mit einer Lösung von doppelchromsaurem Kali, um durch die Einwirkung des metallischen Silbers auf die Chromatgelatine an dem Bilde eine der Menge des ausgeschiedenen Silbers entsprechende Menge Gelatine für warmes Wasser unlöslich zu machen, worauf die Entwicklung in entsprechender Weise erfolgt.

Erteilungen.

Kl. 57a. Julio Guimaräes, Kaufmann in Hamburg. — Kamera zur Aufnahme mehrerer Bilder auf einer Platte.

Kl. 57a. Ernst Molt, Kaufmann in Zürich. — Tragbare Dunkelkammer.

Deutsches Reich.

Einspruchsfrist bis 22. Februar 1905.

Kl. 57c. Carl König, Gleiwitz. — Photographische Kopiervorrichtung für Postkarten oder andere Karten von gleicher Größe.

Einspruchsfrist bis 27. Februar 1905.

Kl. 57b. Dr. Ludwig Strasser, Charlottenburg, Kantstr. 34. — Verfahren zur Herstellung von Lichtdruckplatten und von Bildern in chromathaltigen Schichten durch Kontakt mit aus Metallen bestehenden, durch Belichtung entstandenen Bildern.

Gebrauchsmuster.

Kl. 57a. Fabrik photogr. Apparate auf Akt. vorm. R. Hüttig & Sohn, Dresden. — Aus einer federnden Platte bestehende Vorrichtung zum Plandrücken des Films in Filmkassetten.

Kl. 57a. Fabrik photogr. Apparate auf Akt. vorm. R. Hüttig & Sohn, Dresden. — Rollfilmkassette mit zwei Filmpulschüsseln.

Kl. 57a. Optische Anstalt C. P. Goerz, Akt.-Ges., Friedenau bei Berlin. — Leicht lösbarer Handgriff für Kameras, Kassetten u. dergl.

Am 14. Januar verschied im 65. Lebensjahre

Ernst Abbe.

Mit ihm ist der größte Optiker der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts und der Gegenwart dahingegangen; sein Name bleibt für alle Zeiten mit der wissenschaftlichen Photographie verbunden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Am 14. März verschied nach langen Leiden der Begründer unserer Zeitschrift, der Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Stuttgart

Eugen Englisch

Er hat der wissenschaftlichen Photographie ein eigenes Heim gegeben; seinen Bemühungen durch Wort und Schrift verdanken wir das Erwachen des Interesses weiterer Kreise für die photographische Wissenschaft. Die experimentelle Forschung hat er durch zahlreiche Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrizitätslehre und der Optik bereichert; die Rücksicht auf seine Gesundheit vermochte ihn nicht von seinen Studien fernzuhalten; so ward die letzte seiner Untersuchungen zum Anlaß schwerer Erkrankung. Ein treffliches Lehrbuch der Photographie sichert ihm ein dankbares Gedenken der Lehrer wie der Schüler. Wir aber werden ihm aufrichtigste Dankbarkeit bewahren für seine treue unermüdliche Tätigkeit als Herausgeber, die keine Krankheit, keine Enttäuschung schwächen konnte.

Ehre sei seinem Andenken!

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 2.

Über „Enhanced Lines".

Von Jakob Steinhausen.

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Die Bezeichnung *„enhanced lines"* für eine gewisse Art von Linien in den Spektren der Elemente rührt von Lockyer her.[1]) Bei der Untersuchung des bei Sonnenfinsternissen erhaltenen Spektrums der Chromosphäre und des Spektrums der Fixsterne fiel es auf, daß diese Spektren sehr verschieden sind von den im Laboratorium erzeugten Spektren der irdischen Elemente. Lockyer schloß daher, daß wir mit unseren Mitteln die Temperaturen nicht erreichen können, wie sie auf den Sternen herrschen. Am nächsten müsse man allerdings dem Spektrum derselben kommen, wenn man das durch die hohe Temperatur des elektrischen Funkens erzeugte Spektrum nimmt und die dem Funkenspektrum eigentümlichen Linien in Betracht zieht. Diese Linien, die im Bogenspektrum überhaupt fehlen oder doch viel schwächer auftreten als im Funkenspektrum, nennt Lockyer enhanced lines (verstärkte Linien). Sie bilden nach seiner Ansicht ein Spektrum, das sehr hohen Temperaturen zuzuschreiben ist. Von verschiedenen Metallen hat er diese enhanced lines zu einem besonderen Spektrum, dem *„test-spektrum"*, zusammengestellt. Das Funkenspektrum nennt er ein gemischtes Spektrum, da in demselben Bogenlinien und eigentliche Funken-

1) Von den vielen Abhandlungen Lockyers über die enhanced lines seien erwähnt:

On the chemistry of the hottest stars. Proc. Roy. Soc. 1897. **61.** 148.

Further observations of enhanced lines. Ibid. 441.

Enhanced lines in the spectrum of α Cygni. Proc. Roy. Soc. 1899. **64.** 320.

Preliminary table of wave-lengths of enhanced lines. Proc. Roy. Soc. 1900. **65.** 452.

Zusammengefaßt sind seine Untersuchungen und Anschauungen hierüber in seinem Werke: Inorganic evolution as studied by spectrum analysis. London 1900.

linien, die einer viel höheren Temperatur entsprechen als die Bogenlinien, zusammen vorkommen. Im test-spektrum sind alle Linien von niedriger Temperatur ausgeschieden; mit ihm müssen wir somit das Spektrum der Sterne am ehesten erreichen.

Wegen der großen Wichtigkeit, die Lockyer hiernach den enhanced lines bei astrophysikalischen Fragen beimißt, hat er von vielen Elementen diese Linien bestimmt. Besonders interessant sind seine Untersuchungen mit einem großen Funkeninduktor von 40 Zoll Schlagweite.[1]) Wegen der großen Spannung des Induktors ist eine große Energie zur Erzeugung des Funkens tätig, und es müssen, wenigstens nach Lockyer, die enhanced lines besonders stark und schnell zu erhalten sein, da ja natürlicherweise mit einem stärkeren Funken eine höhere Temperatur zu erreichen ist. Angegeben sind an der betreffenden Stelle die enhanced lines von Aluminium, Wismut, Chrom, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Titan und Vanadium in der Gegend von λ 3800 bis λ 4700. Dieser Bereich des Spektrums wird nämlich bei astronomischen Untersuchungen am meisten benutzt.

Da Lockyer an anderer Stelle nirgends Tabellen über enhanced lines gibt, so habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Kayser es unternommen, für eine Anzahl von Elementen die verstärkten Linien aufzusuchen, und zwar für einen größeren Bereich, als dies bei Lockyer geschehen ist, nämlich von etwa λ 2100 bis λ 5800. Sehr zu statten kam mir hierbei der Umstand, daß das Bonner physikalische Institut ein von Klingelfuß in Basel erbautes Induktorium von 100 cm Schlagweite besitzt, so daß es mir möglich war, mit ganz starken Entladungen zu arbeiten, wie sie von Lockyer angewandt wurden. Die Bestimmung der verstärkten Linien ist, abgesehen von der Bedeutung, die sie bei Lockyer haben, auch wohl deshalb von Interesse, weil bei der Frage, wie die verschiedenen Bedingungen (Wärme, Kapazität, Selbstinduktion) verändernd auf das Funkenspektrum einwirken, gerade diese Linien eine hervorragende Rolle spielen.

Der mit dem Klingelfußschen[2]) Induktorium erzeugte Funke bietet einen großartigen Anblick unter Erregung eines heftigen Getöses. Benutzt wurde ein primärer Strom von 12 Amp. und

1) Preliminary table etc. l. c.

2) Über den Bau und die Handhabung der Induktorien von Klingelfuß sehe man: Fr. Klingelfuß, Untersuchungen an Induktorien an Hand der Bestimmungsstücke derselben. Ann. d. Phys. **5.** 1901.

82 Volt. 6 Leydener Flaschen von je 0,0027 Mikrof. Kapazität dienten zur Kondensation des Funkens. Der Elektrodenabstand darf nicht zu klein genommen werden. Man erhält die enhanced lines am besten, wenn man die Funkenlänge so nimmt, daß die Entladungen eben noch übergehen. Außerdem haben die enhanced lines die Eigenschaft, hauptsächlich direkt an den Elektroden aufzutreten, während in der Mitte des Funkens fast nur Bogenlinien erscheinen. Auf letztere Tatsache werde ich nachher noch zurückkommen.

Die erhaltenen Resultate.

Zum Erzeugen des Spektrums diente ein Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius. Zur besseren Vergleichung des Bogen- und Funkenspektrums wurde jedesmal zuerst die eine Hälfte des Spaltes abgeblendet und der Bogen photographiert, dann wurde die andere Hälfte abgeblendet und der Funke photographiert. Dadurch erhält man beide Spektren nebeneinander und kann sie bequem vergleichen. Die Expositionsdauer muß natürlich in beiden Fällen so genommen werden, daß man Bogen und Funken gleich stark erhält.

Alle Linien, die im Funken neu oder verstärkt auftreten, sind als enhanced lines in die folgenden Tabellen aufgenommen. Von λ 2100 bis λ 4800 wurden die Tabellen der Funkenspektren von Exner und Hascheck benutzt. Die Linien von λ 4800 bis λ 5800 und einzelne wenigen bei Exner und Hascheck nicht genannten wurden ganz grob bestimmt, da es mir nicht um eine genaue Feststellung der Wellenlängen zu tun war, sondern nur um eine solche Bestimmung der betreffenden Linien, daß sie eindeutig angegeben sind.

Da bei der vorliegenden Untersuchung die Intensitätsverhältnisse eine besondere Rolle spielen, so wurde die Intensität jeder Linie mit Sorgfalt bestimmt. Jedoch ist dabei zu beachten, daß diese ganze Bestimmung nur eine Schätzung ist und nur innerhalb desselben Spektrums Gültigkeit hat. Einer ganz schwachen Linie wurde die Intensität 1 gegeben und der stärksten im ganzen Spektrum die Intensität 10. Jedoch habe ich nur in wenigen Fällen Linien von der Intensität 1 berücksichtigt, weil sie eben wegen ihrer Schwäche oft schwer zu bestimmen waren und weiterhin auch als enhanced lines wohl eine untergeordnete Rolle spielen.

Untersucht wurden folgende 13 Elemente: Aluminium, Antimon, Blei, Kadmium, Magnesium, Quecksilber, Wismut, Zinn, Zink, Baryum, Calcium, Strontium, Thallium.

1. Aluminium.

Funke mit metallischen Elektroden.
Bogen mit pulverisiertem Metall auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2369	2	Spur	3601	4		4513 [1]	7	
2475	2		3612	4		4529 [1]	9	
2631	4		3656	1—2		4663 [1]	7	
2638	2—3		3702	3	Spur	5595	3	
2669	2		3713	4		5699	4	
2816	5		3823	2		5724	3	
2927	2—3		3900 [1]	2—3				
3587	10		4480 [1]	6				

2. Antimon.

Funke mit metallischen Elektroden.
Bogen mit Metallstückchen auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2175	1		3011	3		3651	3	
2295	1—2		3024	3		3687	2	
2507	2		3040	8		3739	4	
2543	3		3168	2		3772	2	
2565	3		3190	2		3850	4	
2567	2		3196	2		3932	2	
2571	2		3241	8		3960	4	
2590	3		3304	5		3964	3	
2617	3		3333	2		3986	3	
2656	2		3337	5		4104	3	
2669	3		3353	2		4134	4	
2686	1—2		3367	2		4140	3	
2764	1—2		3396	2		4195	4	
2775	2		3404	2		4219	4	
2786	2		3413	2		4265	8	
2790	6		3426	2		4314	6	
2797	2		3450	2		4352	8	
2826	3		3458	2		4378	2	
2837	2		3474	6		4411	3	
2857	1—2		3498	6	Spur	4458	3	
2863	2		3504	6	2—3	4498	2	
2879	2		3519	3		4506	4	
2890	2		3534	3		4592	5	
2891	3		3559	5		4599	2	
2913	4		3566	4		4658	3	
2919	2		3597	5		4680	3	
2966	4		3603	1—2		4693	5	
2981	5		3630	3		4711	5	

1) Finden sich bei Lockyer: Preliminary table etc.

λ	Intensität Funke	Intensität Bogen	λ	Intensität Funke	Intensität Bogen	λ	Intensität Funke	Intensität Bogen
4735	4		5034	2		5383	5	
4758	4		5115	3		5398	2	
4766	3		5143	3		5468	6	
4786	3		5160	2		5480	2	
4831	1—2		5168	2		5570	8	Spur
4834	2		5175	2		5642	7	
4879	3—4		5180	3		5647	2	
4948	3		5242	2		5665	2	

3. Blei.

Funke mit Metallelektroden.
Bogen mit pulverisiertem Metall auf Kohle.

λ	Intensität Funke	Intensität Bogen	λ	Intensität Funke	Intensität Bogen	λ	Intensität Funke	Intensität Bogen
2203	3		3309	2		3952	2	
2562	3		3455	2		4182	2	
2717	2		3483	2		4242	1—2	
2949	4		3593	2		4245	9	
3017	4		3655	2		4272	2	
3044	4		3689	2		4387	10	
3087	1—2		3715	1—2		4401	2	
3089	2		3736	1—2		4572	1—2	
3137	4		3786	4		4758	3	
3176	4		3828	2		5040	3	
3243	2		3833	2—3		5371	9	Spur
3276	2		3842	2		5546	8	
3279	2		3854	3		5608	10	Spur
3298	2		3927	1—2				

4. Kadmium.

Funke mit Metallelektroden.
Bogen mit pulverisiertem Metall auf Kohle.

λ	Intensität Funke	Intensität Bogen	λ	Intensität Funke	Intensität Bogen	λ	Intensität Funke	Intensität Bogen
2194	2		2573	7		2987	2	
2224	1		2618	1		2996	2	
2248	1		2707	1—2		3014	1—2	
2265	3		2727	1—2		3017	2	
2312	4		2748	7		3049	2	
2321	3		2805	1		3053	2	
2418	2		2908	2		3059	2	
2426	1		2948	2		3065	2—3	
2469	2—3		2952	1—2		3069	2	
2499	1—2		2971	1—2		3077	1—2	

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
3085	3		3185	2		3977	2	
3088	1—2		3197	1—2		3985	1	
3092	1—2		3210	2		3988	1—2	
3095	3		3217	2		3992	1	
3113	1—2		3221	1—2		4095	3	
3119	2		3236	1—2		4114	2	
3121	2		3250	3		4127	2	
3124	2		3283	2		4158	2	
3129	2		3286	1—2		4115	6	2
3157	2		3385	2		4692	2	
3162	2—3		3500[1])	3	1	5338	10	
3173	2		3535	3		5379	10	
3176	1—2		3940	2				
3178	1—2		3959	2				

5. Magnesium.

Funke mit Metallelektroden.
Bogen mit pulverisiertem Metall auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2659[2])	1		3074	3	1	3895	3	
2790	6	2	3106	2		3898	1	
2798	4	2	3849	1—2		4393	2	
2915	3—4	2	3854	2		4481	10	
2928	8	1	3890	1—2		4584	2	
2936	8	2—3	3892	2				

6. Quecksilber.

Funke und Bogen mit Metall auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2224	3		2847	7	2	3755	2	
2253	3		2916	2—3		3770	4	
2260	3		2936	2		3790	5	
2262	2		2947	3		3807	2	
2263	2		3208	3		3820	4	
2407	2		3228	2		3979	2	
2414	2		3264	2		3984	7	3
2492	2		3363	1—2		3988	2	
2603	2		3390	5	2	4216	2	
2702	2		3492	1		4961	2	
2762	2		3543	4	2	5429	4	
2806	2		3561	4	2	5681	4	
2820	4	1	3751	4	1			

1) Im Funken breit, im Bogen scharf. Vielleicht nicht identisch.
2) Ganz breit.

7. Wismut.

Funke mit Metallelektroden.
Bogen mit Metallstückchen auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2368	2		3541	2		4387 [1]	1	
2394	1		3613	4		4391	3	
2414	3		3654	2—3		4477	4	
2544	1—2		3695	6		4561	8	
2653	1—2		3708	3		4704	7	
2714	2		3720	2		4730	3	
2746	1—2		3756	5		4750	3	
2803	3		3793	7		4797	4	
2845	2—3		3811	2—3		4992	3	
2855	4		3816	3		5079	3	
2948	2		3846 [1]	2		5124	5	
3039	3		3849 [1]	2		5145	6	
3111	2		3864 [1]	5		5201	3	Spur
3115	3—4		4079 [1]	6		5210	8	Spur
3299	1—2		4204	2		5272	5	
3393	2		4228	3		5451	2	
3431	5		4259 [1]	10	Spur	5468	3	1
3451	3—4		4272 [1]	5		5657	4	
3455	1—2		4302 [1]	9	Spur	5721	5	
3474	3		4328 [1]	4				
3485	3		4340 [1]	6				

8. Zinn.

Funke mit Metallelektroden.
Bogen mit pulverisiertem Metall auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2209	2		3071	3		3860	3	
2221	2		3123	2		3907	5	
2368	3		3283	10		3962	3	
2437	1—2		3352	10		4215	1—2	
2449	3		3412	3		4330	3	
2488	3—4		3471	3		4585	7	
2593	1—2		3550	2		4618	3	
2618	3		3573	3		5099	3	
2631	5		3599	4		5226	3	
2643	5		3708	4		5334	7	
2646	3		3730	2		5351	3	
2658	6		3735	2		5370	3	
2665	3		3745	6		5565	10	
2887	2		3764	3		5591	10	
2896	4		3779	3		5600	3	
3047	3		3783	3		5802	8	

1) Finden sich bei Lockyer, Preliminary etc.

9. Zink.

Funke mit Metallelektroden.
Bogen mit Metallstückchen auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2265	3		2520	2		3692	2	
2376	1		2522	2		3703	2	
2418	3		2558	7	2	3714	2	
2427	3		2658	2		3720	2	
2442	2		2857	3		3805	3	
2450	1		2883	3		3883	3	
2467	1—2		2993	3		3988	3	
2473	1—2		3233	2		4148	1—2	
2484	1—2		3256	2		4912	10	
2487	2—3		3622	2		4925	10	
2502	6		3631	2		5567	2	
2509	2		3668	3		5581	2	

10. Baryum.

Funke und Bogen mit Baryumnitrat auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2304	4	2—3	2939	1		3368	2	
2335	5	2—3	2962	2		3370	1	
2524	1		3014	2		3649	2	
2528	3	1	3043	2		3892	8	4
2559	2		3079	2		3926	2	
2570	1—2		3104	2		4130	9	
2634	4—5		3119	2		4166	6	5
2641	2	1	3152	2		4525	6	4
2647	3	2	3195	2		4600	1	
2682	2		3255	1				
2771	3	2	3286	2				

11. Calcium.

Funke und Bogen mit Calciumchlorid auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
3159	8	3	3706	7	3	4792	3	
3179	8	3	3737	7	3	4808	3	
3181	3—4	2	3933	10	7	5392	1—2	
3602	1		3968	9	7	5424	3	Spur

12. Strontium.

Funke und Bogen mit Strontiumnitrat auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2282	2		2471	2	1	3475	6	3—4
2322	2	1	3381	9	4	4305	8	5
2423	2		3464	10	5			

Bemerkung zu den drei letzten Tabellen: Bei Baryum, Calcium und Strontium ist es auffällig, daß viele verstärkten Linien auch im Bogen auftreten. Auch kommt der umgekehrte Fall, daß nämlich Linien im Bogen stärker sind als im Funken, besonders bei Baryum sehr häufig vor.

13. Thallium.

Funke und Bogen mit Thalliumsulfat auf Kohle.

λ	Intensität		λ	Intensität		λ	Intensität	
	Funke	Bogen		Funke	Bogen		Funke	Bogen
2298	2		3091	5		2512	2	
2452	2		3456	2—3		4737	3	
2530	3							

Eigentümlichkeiten der enhanced lines.

Unsere Kenntnisse von der Entstehung und der Natur der verstärkten Linien sind noch sehr gering. Erst in den letzten Jahren sind ihre Eigenschaften verschiedentlich untersucht worden.[1]) Man hat einige Resultate erhalten; aber wir sind noch weit davon entfernt, genau das Wesen des Funkens und seines Spektrums erforscht zu haben.

Schaltet man eine geeignete Selbstinduktion in den sekundären Stromkreis ein, so werden die Funkenlinien im großen und ganzen geschwächt, einige verschwinden vollständig und andere erst bei Vergrößerung der Selbstinduktion.[2])

1) Von Reese sind die enhanced lines von Eisen, Titan und Nickel von 4200 bis 5000 aufgesucht worden. Siehe: Herbert M. Reese, A study of enhanced lines of titanium, iron and nickel. Astr. Journal, Juni 1904.

2) Siehe hierüber: Hemsalech, Sur l'influence de self-induction sur les spectres d'étincelle, Compt. rend. **132.** 1901. p. 959. — Schenck, Some properties of the electric spark and its spectrum, Astr. Journal 1901. **II.** p. 116. — Berndt, Über den Einfluß von Selbstinduktion auf die durch den Induktionsfunken erzeugten Metallspektra, Diss. Halle 1901. — A. S King, A study of the causes of variability of spark spektra, Astr. Journal, Mai 1904.

Eine weitere, schon oben erwähnte Eigenschaft der Funkenlinien ist die, daß sie am starksten direkt an den Elektroden auftreten, während sie nach der Mitte des Funkens hin abnehmen. Schenck [1]) findet bei Kadmium, daß dies dieselben Linien sind, die bei Einschaltung einer Selbstinduktion am ehesten verschwinden. Bei dem starken Funken, wie er mir zur Verfügung stand, war es möglich, das Ende desselben ganz allein und ebenso die Mitte für sich ohne die Stellen in der Nähe der Elektroden auf den Spalt zu projizieren. Infolgedessen konnten beide Arten von Spektren nebeneinander photographiert werden, gerade so wie vorher Funke und Bogen. Überall zeigte es sich, daß mit ganz geringen Ausnahmen die Funkenlinien in der Mitte bedeutend geschwächt werden; die schwachen verschwinden ganz, und die starken werden schwach. So wird bei Magnesium die stärkste Funkenlinie 4481 zu einer Linie von der Intensität 3. Bei Zink verschwinden die diffusen Funkenlinien 4912, 4925 ganz, ebenso bei Zinn die Linie 4585. Besonders deutlich zeigte eine Bleiaufnahme den festgestellten Unterschied von Ende und Mitte des Funkens. Von 41 enhanced lines waren nur 10 in der Mitte überhaupt noch vorhanden und auch diese bedeutend geschwächt. Nur die am ultravioletten Ende liegende Linie 2203 war gleich stark geblieben.

Die Regel, daß die Funkenlinien nur am Ende des Funkens stark, in der Mitte gar nicht oder ganz schwach erscheinen, hat, wie oben bemerkt wurde, einige wenigen Ausnahmen. Diese Ausnahmen kommen fast nur im Ultraviolett vor. Ein Beispiel bot uns schon die Bleiaufnahme. Überhaupt ist der Unterschied von Mitte und Ende des Funkens um so ausgeprägter, je mehr man sich vom violetten Ende des Spektrums entfernt. So erscheinen von Zinn in der Mitte des Funkens die Linien 2368, 2449, 2488, 2593. die am Ende nicht sehr stark sind, während weiterhin auf Rot zu nur noch die allerstärksten erscheinen. 4585 verschwindet sogar ganz. Bei Kadmium sind in der Mitte des Funkens gut zu sehen 2194, 2312, 2321, 2418, 2469, 2573, 2748, 3250, 3385, 3535. Besonders die drei ersten kommen in der Mitte sehr deutlich und scharf. Um von Aluminium irgendein Beispiel hervorzuheben, so verhalten sich die Intensitäten von 3587 und 2816 am Ende etwa wie 3 : 1; in der Mitte kehrt sich das Verhältnis um. Bei Zink scheint 2265 in der Mitte sogar stärker zu sein als am Ende. Bei

1) l. c.

Eisen hat man bei Vergleich von Bogen und Funken im Ultraviolett gerade so gut Unterschiede wie im übrigen Teil des Spektrums; dagegen stimmen bei Vergleichung von Ende und Mitte des Funkens die violetten Enden fast ganz überein. Im übrigen Spektrum treten wie beim Bogen und Funken deutliche Unterschiede auf. An den aufgeführten Beispielen, die sich noch zahlreich vermehren ließen, sieht man zur Genüge, daß Ende und Mitte des Funkens im allgemeinen sehr verschieden sind, sich dagegen um so mehr nähern, je mehr man ins Ultraviolett geht.

Man ist leicht veranlaßt, nach dem Grunde dieser Erscheinungen zu forschen, weshalb nämlich die Funkenlinien hauptsächlich an den Elektroden auftreten und weshalb dies im Ultraviolett nicht mehr so regelmäßig der Fall ist. Von Warburg[1]) sind die Erscheinungen bei Funkenentladungen eingehend untersucht worden. Er findet, daß eine elektrische Entladung nicht sofort fertig ist, dieselbe vielmehr eine bestimmte Zeit, die sogenannte Verzögerung nötig hat, bis sie zwischen den Elektroden übergeht. Während dieser Zeit wird der Funke vorbereitet. Durch Photographie des Funkens findet Walter[2]), daß dem Funken sein Weg durch stoßweise aufeinanderfolgende und immer länger werdende Büschelentladungen gebahnt wird. Auch wenn man den Funken mit bloßem Auge betrachtet, sieht man, daß die Elektroden von einem hellen Glanze umgeben sind, der nach der Mitte hin immer mehr nachläßt. Man bemerkt sogar Teile von Entladungen, die von der einen Elektrode ausgehen und die andere gar nicht erreichen, sondern in einer baumartigen Verästelung frei in der Luft endigen. Besonders stark tritt der helle Glanz an den Elektroden auf bei Metallen, die sich durch intensive, charakteristische Funkenlinien auszeichnen, so bei Blei, Magnesium und Antimon. Gerade letzteres weist, wie ein Blick auf die Tabellen lehrt, eine große Anzahl starker Funkenlinien auf. Man wird wohl annehmen müssen, daß das stärkere Auftreten der enhanced lines an den Elektroden den von Walter nachgewiesenen Büschelentladungen zu verdanken ist; denn je näher man den Funken an den Elektroden untersucht, desto besser kommen die enhanced lines, gerade da, wo nach Walter die Büschelentladungen am zahlreichsten auftreten. Auch versteht

1) Warburg, Über die Verzögerung bei der Funkenentladung, W. A. **62.** 1897. p. 385.

2) B. Walter, Über die Entstehungsweise des elektrischen Funkens, W. A. **66.** 1898. p. 636.

man jetzt leicht, weshalb, wie schon oben bemerkt, die Funkenlinien nachlassen, sobald der Elektrodenabstand kleiner wird. Der Funke hat jetzt nicht mehr eine so lange Strecke zu durchschlagen, er benötigt nicht mehr so viel Büschelentladungen zu seiner Vorbereitung, und die Folge ist das Schwächerwerden der Funkenlinien.

Einen Versuch, den ich mit zwei aus verschiedenen Metallen bestehenden Elektroden anstellte, möchte ich noch erwähnen. Die eine Elektrode bestand aus Zinn und die andere aus Aluminium. Wurde das Ende des Funkens an der Aluminiumelektrode auf den Spalt projiziert, so mußten natürlicherweise die Aluminiumlinien viel stärker kommen als die Zinnlinien. Jedoch waren auch die letzteren, wenn auch schwach, zu sehen. Das Merkwürdige bestand nun darin, daß direkt an der Aluminiumelektrode die enhanced lines von Zinn wieder erschienen, sich ihrer Intensität nach zu den übrigen Zinnlinien genau so verhaltend wie beim Zinnfunken am Ende der Elektroden. Hieraus folgt, daß die Verstärkung der Linien nicht der Nähe des festen Metalls zu verdanken ist, sondern den an jeder Elektrode entstehenden zahlreichen Büschelentladungen, die den Metalldampf zum intensiven Leuchten bringen, der von der Elektrode abgerissen wird.

Man erkennt jedoch, daß es nicht angeht, in den Büschelentladungen die einzige Ursache für das Entstehen der enhanced lines zu suchen, weil eben, so besonders im Violett, auch in der Mitte des Funkens einige vereinzelten enhanced lines noch stark auftreten. Man kann, um dies zu erklären, annehmen, daß die enhanced lines durch zwei verschiedene Ursachen hervorgehoben werden, nämlich durch Büschelentladungen an den Elektroden und durch Erhöhung der Temperatur. Die einen Linien mögen mehr der einen, die andern mehr der andern Ursache zuzuschreiben sein. Durch Büschelentladungen hauptsächlich hervorgerufene müssen in der Mitte bedeutend geschwächt werden, was bei den mehr durch Temperaturerhöhung bedingten nicht der Fall ist. Daß letzteres im Violett mehr eintritt als im übrigen Spektrum, würde dann durch das Verschieben des Intensitätsmaximums nach dem Violett hin bei steigender Temperatur zu erklären sein.

Etwas ähnliches findet man, wenn man die Funkenlinien von einem andern Gesichtspunkte aus betrachtet, nämlich nach ihrem Aussehen. Im allgemeinen sind sie breit und neblig. Als charakteristische Beispiele seien genannt:

Magnesium: 4481.
Quecksilber: 3390, 3561, 3790, 4961, 5429, 5681.
Aluminium: 3587, 4480, 4513, 4529, 5595.
Wismut: 3756, 3793, 4259, 4302, 4704.
Zink: 4913, 4927.

Scharfe Linien treten verhältnismäßig wenig auf. Meistens liegen sie am violetten Ende. Dies kann bei allen untersuchten Spektren konstatiert werden. Bei Antimon, das sich durch eine Menge diffuser Funkenlinien auszeichnet, liegen im Ultraviolett verschiedene scharfen enhanced lines, während sie weiterhin, so besonders im Grün, fast ausschließlich diffus werden. Bei Aluminium sind von 4800 an alle diffus. Bei Zinn sind die stärksten Funkenlinien im Violett, nämlich 2631, 2643, 2658, ganz scharf, dagegen die stärksten Linien am anderen Ende, 5334, 5565, 5591, 5802 ganz breit und unscharf.

Also auch diese Tatsache zeigt, daß der violette Teil des Funkenspektrums verschieden ist von dem übrigen Funkenspektrum und daß wir für die Entstehung der enhanced lines eine Ursache annehmen müssen, die im Violett anders wirkt als im übrigen Spektrum, wo fast ausschließlich Büschelentladungen die Ursache bilden.

Sehr interessant ist in dieser Hinsicht eine Betrachtung der Tabellen, welche Schenck[1]) bei Untersuchung des Funkenspektrums des Kadmiums gibt. Er ordnet die Linien in drei Tabellen an. In die erste werden die Linien aufgenommen, die bei Selbstinduktion sofort verschwinden, in die dritte die Bogenlinien. In der mittleren, kleineren Tabelle stehen solche Linien, die zwar im Bogen fehlen oder nur sehr schwach kommen, aber erst bei Einschaltung einer größeren Selbstinduktion im Funken verschwinden. Betrachtet man diese mittlere Tabelle genauer, so sieht man, daß sie nur Linien aus dem violetten Ende des Spektrums enthält, abgesehen von einzelnen starken Linien, die wohl hauptsächlich wegen ihrer größeren Intensität später verschwinden. Die Linien kürzerer Wellenlänge aus dieser Tabelle haben dagegen geringere Intensitäten. Also auch in dieser Hinsicht tritt ein besonderes Verhalten des Funkenspektrums im Violett zutage.

Nach Lockyer müßte man eigentlich annehmen, daß die Verstärkung der Linien im Funkenspektrum lediglich durch Temperatur-

1) Some properties etc. l. c.

erhöhung hervorgerufen wird. Bei Besprechung der Lockyerschen Hypothesen bemerkt Kayser[1]), daß Lockyer immer nur von einem Einfluß der Temperatur rede, worüber wir beim Funken nichts wissen. Gerade so gut könne ein stärkerer Funke ohne Temperaturerhöhung eine stärkere Dissociation hervorrufen. King[2]) gelangt zu dem Schluß, daß die Funkenlinien keiner Temperaturerhöhung zuzuschreiben sind, sondern nur elektrischen Einflüssen. Dies würde sich mit dem oben Entwickelten decken, sofern man unter Funkenlinien nur die kurzen Funkenlinien versteht, die ja auch den größeren Teil derselben ausmachen. Lockyer schreibt die enhanced lines deshalb einer höheren Temperatur zu, weil er sie in den Sternenspektren besonders stark auftreten sieht. Jedoch löst sich die so entstehende Schwierigkeit leicht mit Hilfe der Dissoziationstheorie, indem man sich die höhere Dissoziationsstufe einmal durch sehr hohe Temperatur und ein anderes Mal durch elektrische Bedingungen hervorgerufen denkt. Dieselbe Dissoziation, die auf den Himmelskörpern die Temperatur bewirkt, wird im Funken durch die starke elektrische Entladung erreicht.

Bonn, im Juli 1904.

(Eingegangen am 23. Januar 1905.)

Photoretrogression, oder das Verschwinden des latenten photographischen Bildes.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Selter, Marburg a. L.)

Ein Vorzug der Gelatinetrockenplatten vor den älteren Präparaten besteht darin, daß die Entwicklung der Platten auf eine passende Zeit nach der Exposition verschoben werden kann. Es sind Beispiele angeführt worden, daß Negative gut waren, die Jahre nach dem Exponieren der Platte entwickelt wurden. Anderseits ist wiederholt die Frage gestellt worden, inwieweit die so erhaltenen Resultate den Platten nachstehen, die unmittelbar nach der Exposition entwickelt worden sind. Für das allmähliche Verschwinden

1) Kayser, Handb. d. Spektroskopie. II. p. 275.

2) King, A. study etc. l. c.

des unsichtbaren photographischen Bildes sprechen bestimmte Tatsachen.

Das Studium dieser Frage erfordert genauere Methoden, als diejenigen, welche gewöhnlich von Durchschnittsphotographen angestellt werden, und dies ist wohl auch ein Grund, weshalb über diese Frage so viele widersprechende Berichte gemacht worden sind.

Das allmähliche Verschwinden des latenten, photographischen Bildes scheint ein Prozeß zu sein, der genau die Umkehrung von dem ist, dem dieses Bild unter der Einwirkung des Lichtes unterliegt. Ich möchte vorschlagen, diese Erscheinung mit dem Namen „Photoretrogression“ zu bezeichnen.

Wahrscheinlich handelt es sich hier um das, was die Chemie „umkehrbare Reaktion“ nennt, ähnlich derjenigen, wie sie bei allen Erscheinungen der Dissoziation und der doppelten Umsetzung vorkommt, wo unter der Einwirkung entgegengesetzter Kräfte, welche zwei verschiedene Systeme hervorzubringen versuchen, ein Zustand des Gleichgewichts erreicht wird.

Daß solch ein Zustand des Gleichgewichts vorkommen kann, zeigt deutlich das Studium der Lichtwirkung auf reines Silberchlorid in verschlossenen Glasröhren; aber ein fast neues Feld des Studiums und der Nachforschung ist noch für den Physikochemiker offen, der die Grenzen und Faktoren der Photodissoziation der verschiedenen chemischen Verbindungen festzustellen sucht.

Dieses Studium sollte sich nicht auf die Silbersalze beschränken, deren Empfindlichkeit gegen die Einwirkung des Lichtes bekannt ist. Noch viele andere anorganische Verbindungen unterliegen großen Veränderungen, wie ich bei dem Studium über Photooxydation der Salzsäure zu zeigen imstande war.[1]) Diese Reaktion ist um so bemerkenswerter, weil bei derselben Salzsäure in Verbindung mit Sauerstoff durch den Einfluß des Sonnenlichtes oxydiert wird; wie wir auch wissen, daß Chlor in wässeriger Lösung Sauerstoff entwickelt und Salzsäure bildet.

Wir stehen hier vor einer reversiblen Reaktion, die durch den Einfluß des Lichtes hervorgerufen wird und dem ähnlich ist, was bei der Photoretrogression vor sich geht:

$$2\,HCl + O \rightleftarrows H_2O + Cl_2.$$

Ich will hier nicht den Versuch machen zu entscheiden, welche chemische Reaktion bei der Erzeugung des latenten Bildes vorgeht,

1) Baekeland, Bull. Acad. Belg., 1886. **XI.** Nr. 3.

noch bei der Photoretrogression. Ich sehe jede bestimmte Äußerung darüber so lange als leere Vermutung an, als wir noch über keine tieferen und vollständigeren experimentellen Untersuchungen verfügen, als die wenigen bisher über diese Sache veröffentlichten Arbeiten.

Wenn wir auf die allgemeinen theoretischen Forschungen eingehen, so müssen wir feststellen, daß Photoretrogression als vorhanden schon bekannt war, ehe die Trockenplatten erfunden wurden. Beim Daguerrotypprozeß kann das Bild nur wenige Stunden in dem eigentlichen entwicklungsfähigen Zustand gehalten werden. Bei dem feuchten Kollodionprozeß ist ähnliches bekannt, obgleich das der physikalischen Beschaffenheit der empfindlichen Schicht zugeschrieben wird, die einen gewissen Grad der Feuchtigkeit verlangt. Photoretrogression kann bei Gelatinetrockenplatten am besten in solchen Fällen beobachtet werden, in denen die Zeit der Belichtung auf das kleinste Minimum beschränkt worden ist, z. B. bei Unterexpositionen. Und selbst dann ist es noch schwierig, dieselbe zu beobachten, ausgenommen unter besonderen Bedingungen.

Überall, wo mehr als genug Belichtung stattgefunden hat, ist Photoretrogression weniger sichtbar gewesen, und das ist vielleicht der Grund, weshalb so viele widersprechende Äußerungen hierüber gemacht worden sind.

Ich habe Photoretrogression an Trockenplatten, Films, Bromid- und Chloridpapier studiert.

Bei all meinen Experimenten habe ich ein Vergleichsnegativ absichtlich so gewählt, daß es schwache Gradation zeigte und ohne hohe Lichter und transparente Stellen war. Ich gebrauchte auch eine Sensitometerskala, ähnlich der, die bei Empfindlichkeitsbestimmungen gebräuchlich ist, und aus einer Glasplatte besteht, welche in viele Felder mit verschieden dickem, undurchsichtigem Pigment geteilt ist.

Als Lichtquelle benutze ich eine gewöhnliche Kerze; dieselbe Art Licht ist bei all meinen Experimenten gebraucht worden.

Um die Irrtümer bei den Beobachtungen zu vermindern, sind die Experimente mindestens viermal wiederholt worden. Ich ging dabei auf folgende Weise vor: Ich brachte den Streifen Trockenplatte, Film oder Papier in direkte Berührung mit dem Negativ oder der Sensitometerskala, und setzte sie dann eine bestimmte Zeit in konstanter Entfernung dem Kerzenlicht aus.

Alle gebräuchlichen Vorsichtsmaßregeln waren getroffen, so

daß das Experiment nur vor sich gehen konnte, wenn die Flamme der Kerze unter normalen Bedingungen brannte.

Von jeder Serie der Experimente sind einige Trockenplatten, Films oder Papiere sofort entwickelt worden und die Entwicklung wurde so lange wie möglich fortgeführt, bis das Bild nicht mehr kräftiger wurde. Die so erhaltenen Resultate wurden numeriert und zu späteren Vergleichen aufgehobon. Eine gleiche Anzahl obiger Trockenplatten, Films und Papiere wurden unentwickelt ins Dunkle gestellt, aber später in bestimmten Zwischenräumen mit dem gleichen Entwickler behandelt. Besondere Vorsicht muß beim Aufheben der Proben angewandt werden, so daß die Möglichkeit äußerer Einflusse auf irgend ein lichtempfindliches Material ausgeschlossen ist. Bei der Entwicklung jeder dieser Proben muß ein Entwickler genommen werden, der genau dieselben Bestandteile und dieselbe Temperatur hat, und die Entwicklung muß unter genau denselben Bedingungen stattfinden; doch in jedem Falle wird sie so lange fortgesetzt, wie das Bild an Stärke oder Detaillierung zunimmt, ungeachtet ob es anfängt zu „schleiern".

Ich wählte einen Entwickler, welchen die Erfahrung als den geeignetsten für das betreffende Präparat bezeichnet hatte.

Einige Experimente wurden mit verschiedenen Entwicklern wiederholt, immer aber wurden die Resultate nur mit solchen verglichen, die durch einen gleichen Entwickler erlangt waren.

Ich habe jedoch beobachtet, daß, wenn Photoretrogression vorhanden war, sie sich bei jedem Entwickler zeigte, so daß die Natur des Entwicklers bei dieser Erscheinung keine Rolle zu spielen scheint.

Bei den ersten so behandelten Experimenten kam ich bald zu dem Schluß, daß verschiedene Varietäten von Films, von Bromidpapier und auch einige Chloridpapiere in beträchtlichem Maße Photoretrogression zeigten, sogar in verhältnismäßig kurzen Zwischenräumen, während andere Varietäten und besonders Trockenplatten dies nicht so sehr zeigten. Das hat hauptsächlich seinen Grund in einigen chemischen Differenzen der Emulsion, wie später erklärt werden wird.

Bei einigen Arten von Bromidpapier und Films war Photoretrogression ganz augenscheinlich selbst nach einer kurzen Zeit von 48 Stunden. Das nach dieser Zeit entwickelte Bild war unvergleichlich schwächer als das sofort nach der Belichtung entwickelte. Nach einigen Tagen waren die Resultate noch auffallender, und nach zwei

Monaten konnte der Entwickler in einigen Fällen nur noch ein schwaches Bild hervorbringen.

Ich wiederhole, was ich vorher schon festgestellt habe, daß diese Resultate nur bei ungenügender Exposition sichtbar werden.

Nur in solchen Fällen kann die Entwicklung bis zu ihren vollen Grenzen ausgeführt werden, und nachdem alles Silbersalz, das der Wirkung des Lichtes ausgesetzt, reduziert ist, wird das Bild keine größere Stärke annehmen, selbst wenn es noch längere Zeit im Entwickler bleibt. Das einzige, was eine verlängerte Entwicklung dann ausmacht, ist ein allgemeiner grauer Schleier, der das ganze Bild bedeckt, ohne dasselbe zu verstärken oder die relative Dichtigkeit der verschiedenen Stellen des erst entwickelten Bildes zu ändern. Bei vollbelichteten Schichten, und so bezeichnen wir solche, welche tatsächlich eine geringe Überexposition erhalten haben, existiert die Neigung dazu nicht; bei der Entwicklung derselben erreichen wir eine Phase, wo man mit der Entwicklung aufhören muß, nicht aus Furcht vor einem Schleier, sondern weil Schatten und halbe Töne eine zu große Dichtigkeit erlangen, was bei einem Negativ zu tadeln ist, und was es bei unseren Experimenten unmöglich macht, leichte Differenzen bei den Resultaten zu unterscheiden. Alle erfahrenen Photographen werden ihr Negativ eher zu lange als zu kurz belichten. Und das ist sehr zu empfehlen, im Hinblick darauf, daß dadurch die Wirkung der Photoretrogression vermieden wird.

Es gibt jedoch viele Fälle, wo Überbelichtung unmöglich ist, z. B. bei Momentaufnahmen, und da kann die Photoretrogression ernste Rückwirkungen haben. Sie kann noch schädlicher bei einigen automatischen Druck- und Entwicklungsmethoden werden, wie sie heutzutage in großem Maße in verschiedenen industriellen Anstalten ausgeführt werden.

Bei diesen Versuchen können Tausende von Dollars an Material auf einmal verloren gehen, und da ist es ganz natürlich, daß bei solchen Fällen der Photoretrogression besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden muß.

Als vor einigen Jahren automatische Drucke und Entwicklungen zum erstenmal in New-York ausgeführt wurden, da wurde mir mitgeteilt, daß eine große Rolle Bromidpapier, ungefähr 500 m Länge und 65 cm Breite, die bei künstlichem Licht automatisch gedruckt wurde, nicht zu der richtigen Stärke entwickelt werden konnte, obgleich der Probestreifen, der unter den gleichen Bedingungen ge-

druckt, aber unmittelbar nachher entwickelt wurde, eine Woche früher ausgezeichnete Resultate geliefert hatte. Der automatische Druckapparat, die Konstanz der Lichtquelle, die Gleichmäßigkeit der Empfindlichkeit über die ganze Länge des Papiers und die Bedingungen des Entwicklers, alles war kritisch geprüft worden.

Zu der Zeit war ich gerade bei der Erforschung der Photoretrogression, und ich war imstande, die Verschiedenheit der Resultate auf diese Erscheinung zurückzuführen. Daß das die Ursache all dieser Störungen war, wurde durch direkt nachher gemachte Experimente zweifellos.

Mr. A. F. Johnstone aus New-York berichtete mir von ähnlichen Fällen, wie sie vor kurzem bei der Entwicklung von Streifen von Negativ- und Positiv-Films, die heutzutage so viel angewandt werden, beobachtet worden sind.

So z. B. wurde eine große Rolle Films in Europa belichtet — und ein Probestreifen vorher dort entwickelt, um festzustellen, daß die Belichtung richtig war — und zur späteren Entwicklung nach New-York geschickt. Bei der Ankunft dort zeigte es sich, daß sich die Bilder zu schwach entwickelten, so daß die Erfolge unbefriedigend waren. Derselbe Entwickler wie in Europa war gebraucht worden, und man stritt sich über die Qualitat der Chemikalien, aber ohne Erfolg. Schließlich wurde der unentwickelte Teil des Films der Gesellschaft nach Europa zurückgeschickt, die den Probestreifen entwickelt hatte, aber auch sie konnte keine besseren Resultate erzielen.

Noch ein anderer Fall wurde mir angezeigt, wo ein unentwickelter Film von den Philippinen nach New-York geschickt wurde. Dieser Film wurde in einem Apparat für Amateurphotographen belichtet, und zwar von einem kompetenten Photographen, der vorher einen Teil des Streifens auf Belichtung und Entwicklung prüfte! Bei der Ankunft in New-York konnten die Bilder nicht entwickelt werden und zeigten alle Zeichen der Photoretrogression. In diesem Falle war der Film verhältnismäßig lange Zeit einem feuchten und warmen Klima ausgesetzt, ein Zustand, der zur Hervorbringung der Photoretrogression sehr günstig ist, wie wir später sehen werden.

Ich habe durch direkte Experimente zu bestimmen versucht, welche Faktoren einen Einfluß auf Photoretrogression haben.

Temperatur: Trockenplatten, Films, Bromid- und Chloridpapiere wurden, wie vorher angegeben, belichtet; eine bestimmte Anzahl Proben wurde sofort entwickelt, eine gleiche Anzahl wurde in eine

Flasche gelegt, die mit einem Glasstopfen versehen war, und in einem Kühlapparat bei einer Temperatur von 1—4° C aufbewahrt.

Eine gleiche Anzahl Proben wurden eine Woche lang in einer verschlossenen Glasflasche in einem Raume aufgehoben, in dem eine Temperatur von 40—48° C herrschte.

Nach Verlauf von drei Tagen war Photoretrogression bei Probestücken deutlich sichtbar, die in der höheren Temperatur gehalten wurden, wohingegen sie sogar nach zwei Wochen bei Probestücken nicht sichtbar war, die in dem Kühlapparat aufgehoben wurden.

Feuchtigkeit: Dieselben Proben wie vorher wurden belichtet. Einige wurden in ein großes irdenes Gefäß gebracht, das mit einem dichten Deckel verschlossen war. Mitten in dem Boden des Gefäßes war ein Glaszylinder angebracht, der Schwefelsäure (66° B.) enthielt, um eine recht trockene Atmosphäre zu erhalten. Andere Proben wurden in ein ähnliches Gefäß gelegt, aber das Glas desselben wurde anstatt mit Schwefelsäure mit Watte gefüllt, die mit destilliertem Wasser getränkt war, um die Luft im Gefäß mit Feuchtigkeit zu sättigen. Beide Gefäße wurden in einen Raum gestellt, dessen Temperatur zwischen 18—27° C schwankte.

Nach Verlauf von zwei Wochen wurden die Probestreifen der beiden Gefäße entwickelt. Alle zeigten Photoretrogression, aber die Streifen in dem feuchten Gefäße zeigten sie viel mehr, als die aus der trockenen Atmosphäre.

Chromalaun: Experimente wie oben. Ich hatte die Gelegenheit zu beobachten, daß einige von mir gebrauchte Trockenplatten weniger Photoretrogression zeigten als einige Films, Bromid- und Chloridpapiere. Dann wieder zeigten Films, Brom- und Chloridpapiere von verschiedenen Fabrikaten ganz verschiedene Resultate.

Bald fand ich heraus, daß die Papiere, die besonders zur Photoretrogression neigten, eine leichte saure Reaktion oder merklich Chromsalz enthielten.

Um nun zu bestimmen, wie weit das Vorhandensein von Chromsalzen Einfluß auf diese Erscheinung hatte, fügte ich zu der einen Hälfte ungefähr 1 % Chromalaun hinzu, das nach der zu der Emulsion gebrauchten Gelatine berechnet wurde. Zu der anderen Hälfte wurde nichts hinzugefügt, und beide Emulsionen wurden gebraucht, um die Probeplatten und die Papiere damit zu bestreichen. Die Proben wurden unter denselben Bedingungen getrocknet und nachher exponiert und dann in langen Zwischenräumen entwickelt.

Photoretrogression war viel sichtbarer bei den Proben, die Chromalaun enthielten, als bei denen ohne dieses Salz.

Säure: In dem vorhergehenden Experiment konstatierte ich, daß die Proben, die Chromalaun enthielten, eine leichte, saure Reaktion auf Lakmuspapier zeigten. Um nun zu bestimmen, ob Säure oder Chromalaun einen größeren Einfluß auf Photoretrogression hat, wiederholte ich das Experiment auf folgende Weise. Zu der ganzen Emulsion fügte ich die gleiche Menge Chromalaun. Dann teilte ich die Flüssigkeit in zwei Portionen. Die eine Portion wurde dazu gebraucht, die Probeplatten damit zu überziehen, zu der anderen fügte ich einige Tropfen verdünntes Ammoniak, gerade genug, um eine ganz leichte alkalische Reaktion hervorzurufen.

Anfangs zeigten die Proben beider Emulsionen wenig oder gar keine Unterschiede hinsichtlich der Empfindlichkeit, nach einigen Wochen aber war Photoretrogression bei den mit einer leichten alkalischen Emulsion überzogenen Proben weniger sichtbar.

Dann verglich ich eine neutrale Emulsion, die Chromalaun enthielt, mit einer gleichen, welche kein Chromalaun, aber reichlich Zitronensäure enthielt, um eine gute saure Reaktion hervorzubringen. Die saure Emulsion rief mehr Photoretrogression hervor als die neutrale Emulsion mit Chromalaun.

Bei all diesen Experimenten wurden die Proben auf dieselbe Weise und unter denselben Bedingungen ausgeführt; in gewissen Fällen aber wurde die Entwicklung aller Proben jeder Reihe für längere oder kürzere Zeit hinausgeschoben, bis die Zeit erreicht war, wo der Unterschied der Resultate genügend sichtbar wurde, damit ich imstande war, Schlüsse zu ziehen.

Diese Experimente erklären, weshalb gewisse Arten von Trockenplatten, Films oder Papieren mehr Photoretrogression zeigten als andere. Diese Erscheinung muß unzweifelhaft der langsamen chemischen Wirkung zugeschrieben werden, und die chemischen Bedingungen der verschiedenen Emulsionen bestimmen die Schnelligkeit und Intensität, mit der sie vor sich geht.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Emulsionen, die für Films und Papiere bestimmt sind, fast immer einen reichlichen Zusatz von Chromalaun erhalten, damit sich der Gelatineüberzug weniger leicht auflöst und zugleich eine zähere Flüssigkeit hervorbringt, die für verschiedene Gießmaschinen besser geeignet ist.

Trockenplatten anderseits verlangen keinen Zusatz von Chromalaun.

Ferner, wenn Kochemulsionen zubereitet werden, bei denen die „Reife“ durch längere Anwendung von Hitze erreicht wird, wird die schließliche Reaktion eine neutrale oder eine leicht sauere sein; der kleine Zusatz von Chromalaun kann dann eine deutliche sauere Reaktion geben. Emulsionen, die durch den Ammoniakprozeß „gereift“ wurden, werden fast immer leicht alkalisch sein, selbst langes Waschen und ein kleiner Zusatz von Chromalaun wird ihnen nicht unbedingt eine saure Reaktion geben.

Hier muß ich erwähnen, daß die Emulsion, die durch den Ammoniakprozeß bereitet, aber durch eine Zentrifugalmaschine getrennt wurde, nach Wiedervereinigung des Bromsilbers mit frischer Gelatine eine neutrale oder eine leicht saure Reaktion hervorrief, die durch einen Zusatz von Chromalaun noch sichtbarer wurde.

Ich möchte also darauf aufmerksam machen, daß diese leichte saure oder neutrale Emulsion gewöhnlich Papiere oder Trockenplatten gibt, die dauerhafter und weniger geneigt sind, mit der Zeit zu verschleiern; es kommt vor, daß solche Emulsionen auch diejenigen sind, die am geneigtesten sind, Photoretrogression zu zeigen.

Wenn ich mich in obigen Aufstellungen auf Chloridpapier bezog, so meinte ich Papier der „Veloxklasse“ mit einer Emulsion überzogen, die Silberchlorid in Gelatine enthält, aber ohne jeden Überschuß von Silbernitrat oder einem anderen löslichen Silbersalz, und welches Bilder durch alkalische Entwicklung hervorbringt.

Die hier erwähnten Tatsachen bestärken von neuem in der Vermutung, daß wir das latente photographische Bild einer chemischen und keiner physikalischen Veränderung verdanken. Viele Hypothesen, doch keine genügend gestützten, sind vorgeschlagen worden, um diese subtile chemische Reaktion zu erklären. Ob wir nun den Versuch machen, das latente photographische Bild durch die Bildung von freiem Silber, Subbromid resp. Subchlorid, oder wieder durch das Vorhandensein von Oxysubbromid oder Oxysubchlorid zu erklären — die oben erwähnten Tatsachen haben erwiesen, daß die Photoretrogression durch eine chemische Wirkung hervorgerufen wird. Diese Wirkung ist wahrscheinlich die Umkehrung von dem, was bei der Bildung des latenten Bildes vor sich geht.

Ob bei dieser Erscheinung Sauerstoff direkt oder indirekt eine Rolle spielt, können wir noch nicht sagen, und eine hierauf bezügliche weitere Arbeit wird uns einen besseren Einblick in die Sache gewähren. Ich möchte aber auf die Tatsache hinweisen, daß eine neutrale oder alkalische, lichtempfindliche Schicht eine bessere Be-

dingung sein würde, freies Brom oder Chlor zu absorbieren, oder das Oxydieren zu verhindern, als wenn sie eine saure Reaktion hätte.

Was nun den Einfluß der Wärme und der Feuchtigkeit anbetrifft, der ja, wie man weiß, bei allen chemischen Reaktionen von großer Wichtigkeit ist, so sind wir in diesem besonderen Falle nicht überrascht, daß diese beiden Faktoren einen großen Einfluß auf die Photoretrogression haben.

Resultate: Photoretrogression oder langsames Verschwinden des latenten photographischen Bildes findet bei Trockenplatten, Films und Papieren, die mit Bromsilber- und Chlorsilbergelatine überzogen sind, statt.

Photoretrogression wird besonders bei unterexponierten und weniger bei überexponierten Bildern gefunden.

Photoretrogression kann unter besonderen Bedingungen bei Trockenplatten, Films oder Papier 48 Stunden nach der Belichtung sichtbar werden und zunehmen, bis das latente Bild fast verschwunden ist.

Photoretrogression kommt schneller bei höherer als bei niedriger Temperatur vor.

Photoretrogression geht in feuchter Atmosphäre schneller vor sich als in trockner.

Photoretrogression ist bei einer neutralen oder leicht alkalischen empfindlichen Schicht weniger sichtlich als bei solchen, die eine saure Reaktion haben.

(Eingegangen am 21. August 1903.)

Die Farbenwerte auf panchromatischen Platten in ihrer Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer.

Von J. Precht und E. Stenger.

(Mit 2 Figuren.)

Legt man sich die Frage vor, von welchen Umständen die Naturwahrheit der Farbenwiedergabe mit Hilfe der Dreifarbenphotographie abhängt, so findet man als einen der Faktoren, welche hier bestimmend einwirken, die Entwicklungsdauer. Enger begrenzt handelt es sich also darum: Kann bei Belichtung in einem bestimmten Filterverhältnis die Abstufung der drei Teilbilder und

damit das Verhältnis der Schwärzungen durch Änderung der Entwicklungszeit beeinflußt werden? Diese Frage ist, wie sich aus den hier mitzuteilenden Versuchen ergibt, zu bejahen.

H. W. Vogel hat 1890 beobachtet,[1]) daß bei Silbereosinplatten das Gelb langsamer entwickelt als das Blau, und er verlangt demgemäß, daß die Platten mit langsam wirkendem Entwickler längere Zeit ausentwickelt werden, wenn sich die günstigere Wiedergabe der Farbenwerte voll entfalten soll. Das Zurückbleiben des Gelb bei der Entwicklung erklärt er durch die sehr geringe Zahl gefärbter Körner im Vergleich zur Gesamtzahl der Bromsilberkörner.

Unsere Versuche beziehen sich auf Äthylrotemulsionsplatten (Perchromo), wie sie gegenwärtig für Zwecke der Dreifarbenphotographie gebräuchlich sind. Um streng vergleichbare Werte zu haben, sind alle Platten in 2 m Entfernung von einer Hefnerlampe streifenweise mit gleichen Lichtmengen zwischen 4 und 14 H-M-S in Stufen von je 2 H-M-S belichtet. Die Kassette enthielt vor der zu belichtenden Platte die drei Filter Blau, Grün und Orange,[2]) welche für folgende Spektralbezirke durchlässig waren:

Blau $\lambda = 415$ bis 490,
Grün $\lambda = 515$ bis 580,
Orange $\lambda = 580$ bis 680.

Von acht in der beschriebenen Weise belichteten Platten wurden fünf in normalem Eisenoxalat mit 2 °/₀ Zitronensäurezusatz, drei in käuflicher Edinollösung 5 auf 100, bei einer Temperatur von 18° C. entwickelt. In Abständen von einer Minute wurde je eine Platte aus dem Eisenentwickler genommen, während bei Edinol die Entwicklungszeit 1, 3 und 5 Minuten betrug. Fixiert wurde 10 Minuten im sauren Bade, alle übrigen Bedingungen (Waschen, Trocknen usw.) konstant gehalten.

In den folgenden Tabellen stellen wir die photometrisch ermittelten Dichtigkeiten für die verschiedenen Fälle zusammen. Die Resultate sind außerdem der besseren Übersicht halber in den beigegebenen Kurven dargestellt. Sie enthalten die Dichtigkeiten als Funktion des Logarithmus der Belichtungen.

1) H. W. Vogel, Handbuch der Photographie. 4. Aufl. Bd. 2. S. 255. 1894. — Phot. Mittlgn. **27.** S. 63. 1890.

2) Die Filter verlangen für Zwecke der Dreifarbenphotographie das Belichtungsverhältnis $1 : 3^3/_4 : 7^1/_4$.

Tabelle 1.

Eisenoxalat 18 ° C.

HMS.	lg $i \cdot t$	D_r bei 1 Min. Entwickl.			D_r bei 2 Min. Entwickl.			D_r bei 3 Min. Entwickl.			D_r bei 4 Min. Entwickl.			D_r bei 5 Min. Entwickl.		
		blau	grün	orange	blau	grün	orange	blau	grün	orange	blau	grün	orange	blau	grün	orange
4	0,60	0,10	0,19	0,14	—	0,22	—	0,11	0,34	0,34	—	0,39	0,36	0,14	0,44	0,41
6	0,78	—	0,26	0,23	0,13	0,39	0,30	0,20	0,51	0,46	0,23	0,60	0,51	0,21	0,67	0,59
8	0,90	—	0,37	0,27	0,22	0,54	0,42	0,31	0,68	0,57	0,31	0,82	0,70	0,33	0,95	0,76
10	1,00	0,21	0,38	0,29	0,31	0,68	0,53	0,42	0,92	0,81	0,56	1,19	1,09	0,41	1,09	1,06
12	1,08	0,21	0,45	0,33	0,35	0,74	0,57	0,50	1,06	0,94	0,63	1,31	1,25	0,46	1,23	1,18
14	1,15	0,29	0,48	0,34	0,41	0,84	0,74	0,57	1,19	1,10	0,69	1,50	1,38	0,62	1,42	1,31

Tabelle 2.

Edinol 18 ° C.

HMS.	lg $i \cdot t$	D_r bei 1 Min. Entwickl.			D_r bei 3 Min. Entwickl.			D_r bei 5 Min. Entwickl.		
		blau	grün	orange	blau	grün	orange	blau	grün	orange
4	0,60	0,08	0,12	0,11	0,10	0,20	0,15	0,15	0,31	0,31
6	0,78	0,10	0,19	0,16	0,16	0,28	0,23	0,22	0,43	0,44
8	0,90	0,13	0,23	0,19	0,21	0,40	0,32	0,29	0,60	0,61
10	1,00	0,16	0,28	0,21	0,25	0.50	0,40	0,35	0,69	0,70
12	1,08	0,18	0.34	0,23	0,27	0,60	0,46	0,40	0,86	0,82
14	1,15	0,184	0,37	0,26	0,29	0,70	0,59	0,44	0,96	0,86

Tabelle 3.

Eisenoxalat 18 ° C.

HMS.	lg $i \cdot t$	D_r bei 1 Min. Entwickl.						D_r bei 2 Min. Entwickl.						D_r bei 3 Min. Entwickl.						D_r bei 4 Min. Entwickl.						D_r bei 5 Min. Entwickl.					
		abgelesen			ber. a blau = 1			abgelesen			ber. a. blau = 1			abgelesen			ber. a. blau = 1			abgelesen			ber. a. blau = 1			abgelesen			ber. a. blau = 1		
		bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.
4	0,60	0,10	0,19	0,15	1	1,9	1,5	—	0,22	—	—	—	—	0,11	0,34	0,34	1	3,1	3,1	—	0,39	0,36	—	—	—	0,13	0,44	0,41	1	3,4	3,2
6	0,78	0,15	0,28	0,22	1	1,9	1,5	0,18	0,39	0,30	1	2,2	1,7	0,20	0,51	0,46	1	2,6	2,3	0,23	0,60	0,50	1	2,6	2,2	0,23	0,68	0,60	1	3,0	2,6
8	0,90	0,19	0,35	0,26	1	1,8	1,4	0,22	0,54	0,43	1	2,5	2,0	0,32	0,70	0,60	1	2,2	1,9	0,32	0,86	0,75	1	2,7	2,3	0,32	0,91	0,80	1	2,8	2,5
10	1,00	0,22	0,41	0,30	1	1,9	1,4	0,30	0,67	0,54	1	2,2	1,8	0,42	0,91	0,80	1	2,2	1,9	0,50	1,13	1,02	1	2,3	2,0	0,40	1,11	1,02	1	2,8	2,6
12	1,08	0,24	0,45	0,33	1	1,9	1,4	0,36	0,77	0,62	1	2,1	1,7	0,50	1,07	0,96	1	2,1	1,9	0,63	1,35	1,23	1	2,1	2,0	0,49	1,27	1,19	1	2,6	2,4
14	1,15	0,26	0,50	0,36	1	2,0	1,4	0,42	0,85	0,70	1	2,0	1,7	0,57	1.20	1,10	1	2,1	1,9	0,75	1,54	1,41	1	2,0	1,9	0,59	1,41	1,34	1	2,4	2,3
				Mittel:	1	1,9	1,4			Mittel:	1	2,2	1,8			Mittel:	1	2,4	2,2			Mittel:	1	2,3	2,1			Mittel:	1	2,8	2.6

Tabelle 4.

Edinol 18 ° C.

HMS.	lg $i \cdot t$	D_r bei 1 Min. Entwickl.						D_r bei 3 Min. Entwickl.						D_r bei 5 Min. Entwickl.					
		abgelesen			ber. a. blau = 1			abgelesen			ber. a. blau = 1			abgelesen			ber. a. blau = 1		
		bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.	bl.	gr.	or.
4	0,60	0,08	0,12	0,11	1	1,5	1,4	0,10	0,20	0,15	1	2,0	1,5	0,15	0,31	0,31	1	2,0	2,0
6	0,78	0,11	0,19	0,16	1	1,7	1,5	0,17	0,28	0,23	1	1,6	1,4	0,22	0,43	0,45	1	2,0	2,0
8	0,90	0,14	0,24	0,19	1	1,7	1,4	0,21	0,40	0,32	1	1,9	1,5	0,29	0,57	0,59	1	2,0	2,0
10	1,00	0,16	0,29	0,22	1	1,8	1,4	0,25	0,51	0,40	1	2,0	1,6	0,35	0,73	0,71	1	2,1	2,0
12	1,08	0,18	0,34	0,24	1	1,9	1,3	0,28	0,60	0,47	1	2,1	1,7	0,40	0,86	0,80	1	2,2	2,0
14	1,15	0,19	0,37	0,26	1	1,9	1,4	0,31	0,69	0,56	1	2,2	1,8	0,44	0,97	0,88	1	2.2	2,0
				Mittel:	1	1,8	1,4			Mittel:	1	2,0	1,6			Mittel:	1	2,1	2,0

In den Kurventafeln ist der Maßstab auf beiden Achsen gleich gewählt, um eine unmittelbare Anschauung von dem Betrage des Unterschiedes der jeweilig erreichten Abstufung gegenüber der bei mittleren Lichtmengen für das Auge tatsächlich vorhandenen zu geben, welch letztere einem Neigungswinkel der geradlinigen Kurvenstücke von 45° entspricht. Überblickt man die Kurven im Zusammenhang, so zeigt sich zunächst die allgemeine Übereinstimmung,

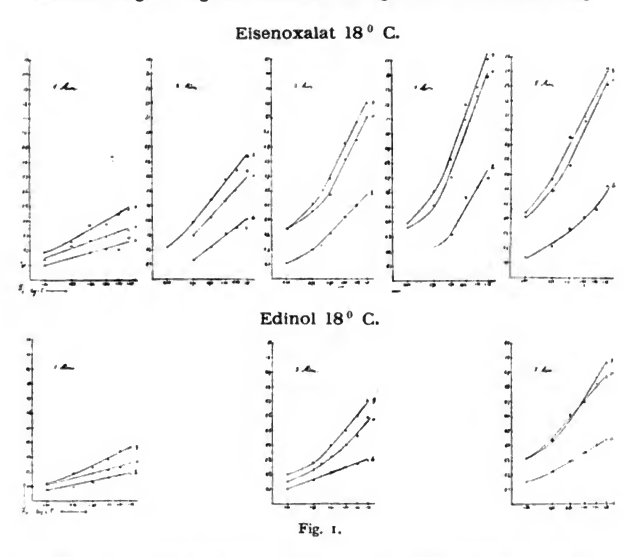


Fig. 1.

daß die Blauwerte stets am tiefsten, die Grünwerte am höchsten liegen. Bedingt wird diese gegenseitige Lage einmal durch die spektrale Zusammensetzung der Hefnerlampe, ferner durch die Größe der Absorption der Filter und endlich durch die Verteilung der Farbenempfindlichkeit der angewandten Plattensorte. Während die ersten beiden Umstände die geringe Dichtigkeit der Blauwerte zur Folge haben, ergibt sich im wesentlichen aus der Sensibilisierungskurve und der Zusammensetzung der Lichtquelle die nahe Übereinstimmung zwischen den Grün- und Rotwerten. Für die Be-

urteilung des Einflusses der Entwicklungszeit können diese Umstände außer Betracht bleiben.

Was nun die Entwicklungsdauer angeht, so zeigt sich in der Tat in gewissem Maße eine ähnliche Erscheinung wie die von H. W. Vogel für Eosinsilber beschriebene, daß nämlich für längere Zeiten Grün und Orange verhältnismäßig schneller zunehmen als Blau. Dies tritt bei Eisenoxalat mehr hervor als bei dem alkalischen Entwickler. Um zahlenmäßige Angaben zu bekommen, haben wir aus den Kurven für jede Entwicklungszeit das Verhältnis Blau : Grün : Orange, bezogen auf Blau = 1, für die sechs Belichtungswerte abgelesen. Über die Genauigkeit der Beobachtungen, wie sie sich aus den Beträgen der Abweichungen der gezeichneten Beobachtungswerte von den Mittelkurven ergibt, sei an dieser Stelle eingeschaltet, daß z. B. für die Blauwerte, bei denen wegen der geringen Dichtigkeit die Fehler sich am stärksten bemerkbar machen, die mittlere Abweichung nur 3,3 $^0/_0$ beträgt, wobei allerdings zu bemerken ist, daß ganz vereinzelt eine Abweichung bis 12 $^0/_0$ beobachtet ist. Wir wollen hinzufügen, daß der niederste Blauwert bei Eisenoxalatentwicklung von zwei Minuten aus unaufgeklärten Gründen falsch sein muß, da er niedriger liegt, als der entsprechende Wert bei halb so langer Entwicklung. Den wahrscheinlichen Verlauf, der sich als Mittelwert aus den Kurven für eine und drei Minuten ergibt, haben wir punktiert angedeutet.

Zu den Kurven von fünf Minuten Entwicklungszeit bei Eisenoxalat ist noch anzugeben, daß sie geringere Dichtigkeiten aufweisen als die entsprechenden von vier Minuten, und zwar deswegen, weil dabei die von der Belichtung herrührende Schwärzung nur noch sehr wenig zunimmt, während der Entwicklungsschleier in gleichem Maße wächst wie vorher. Noch deutlicher tritt dieser Umstand bei den weiter unten folgenden Kurven, welche die Beziehung zwischen Dichtigkeit und Entwicklungsdauer enthalten, hervor.

In Tabelle 3 und 4 sind die Verhältnisse Blau : Grün : Orange bezogen auf Blau = 1 für die verschiedenen Entwicklungszeiten und Belichtungen zusammengestellt. Sieht man ab von den ganz kleinen Dichtigkeiten, die noch unterhalb des geradlinigen Kurvenstückes liegen, so zeigen die Verhältnisse bei Eisenoxalat die Tendenz abzunehmen, bei Edinol die Tendenz zu wachsen. Immerhin sind diese Unterschiede nicht bedeutend und wir haben daher die verschiedenen Belichtungen entsprechenden Werte zu Mittelwerten ver-

einigt. Diese Mittel lassen nun einen deutlichen Gang erkennen: mit steigender Entwicklungszeit nimmt das Verhältnis bei Eisen bis zu drei Minuten zu, bleibt dann konstant, um bei fünf Minuten infolge Anwachsen des Schleiers wiederum zu wachsen, und zwar in

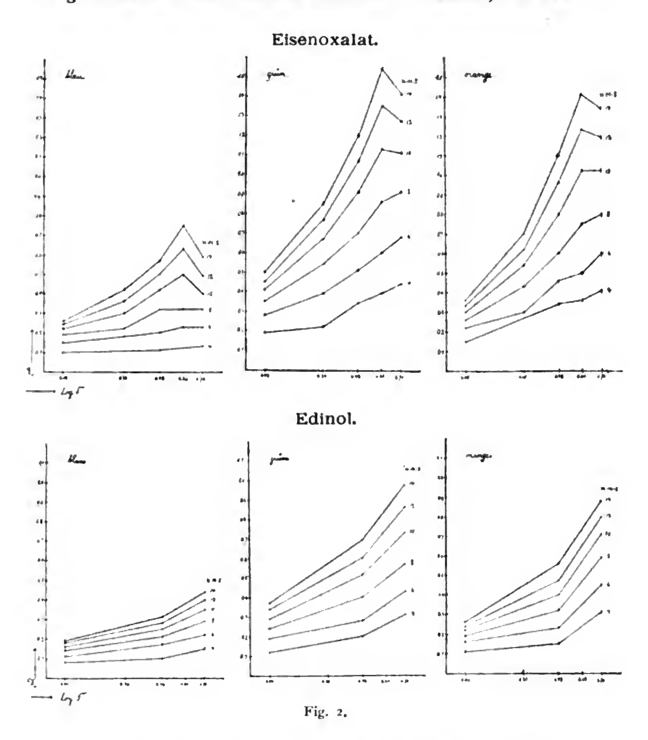


Fig. 2.

letzterem Falle deswegen, weil hier der Blauwert durch den zunehmenden Schleier relativ am stärksten abnimmt. Man würde also die Entwicklungsdauer hier auf drei bis vier Minuten beschränken müssen. Bei Edinol zeigen die Mittel unter den angegeben Ver-

hältnissen noch ein dauerndes Anwachsen. Bei fünf Minuten war die der Konstanz entsprechende Dichtigkeit offenbar noch nicht erreicht.

Es ist von großem Interesse, für die verschiedenen Farben den Aufbau des Negativs mit steigender Entwicklungszeit zu verfolgen. Alle dafür erforderlichen Daten finden sich in Tabelle 3 und 4. Man braucht nur die angegebenen Dichtigkeiten als Funktionen der Entwicklungszeiten einzutragen. Das ist in der Kurventafel II geschehen. Die Abszissen bezeichnen Logarithmen der Entwicklungszeit. Abgesehen von dem allgemeinen Verlauf, der gleichsam die Entwicklungsgeschichte des Negativs für die betreffenden Belichtungen darstellt, läßt sich hier besonders gut der Einfluß des Schleiers auf das Resultat ersehen. Bei Eisenoxalat zeigt sich von vier bis fünf Minuten Entwicklungszeit, wie mit steigender Belichtung die Dichtigkeit verhältnismäßig immer weniger wächst, woraus sich dann ein wachsender Einfluß des Schleiers auf die Gestaltung der Kurven ergibt. Bei den geringeren Dichtigkeiten der Edinolkurven ist der Einfluß des Schleiers noch nicht wahrnehmbar.

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so hat sich gefunden, daß bei Äthylrotemulsionsplatten das Verhältnis der chemischen Wirkungen hinter drei Filtern, wie sie in der Dreifarbenphotographie angewandt werden, bei steigender Entwicklungszeit nicht konstant ist. Es verschiebt sich zugunsten der Grün- und Orangewirkung. Nach einer gewissen Zeit wird ein Beharrungszustand erreicht, der weiterhin durch Anwachsen des Schleiers sich ändert. Beachtet man, daß für die Belichtung ein bestimmtes Filterverhältnis eingehalten werden soll, so würde aus unsern Beobachtungen der Schluß zu entnehmen sein, daß dieses nur für eine ganz bestimmte Entwicklungsdauer Gültigkeit haben kann. Praktische Bestimmungen des Filterverhältnisses sind darnach immer mit derjenigen Entwicklungsdauer auszuführen, welche zur Erzielung eines Negatives von normaler Deckung erforderlich ist.

Hannover, Technische Hochschule, 6. Februar 1905.

(Eingegangen am 9. Februar 1905.)

Bemerkung zur Solarisation.[1])

Von J. Precht.

„Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich mit Notwendigkeit die Anschauung, daß die Abspaltung von Brom aus Bromsilber im Licht schließlich einen Gleichgewichtszustand erreichen muß, bei dem die Reaktion nicht mehr fortschreitet. Daran wird nichts geändert, auch wenn man annehmen will, daß bei bindemittelhaltigen Schichten eine zweite Reaktion zwischen dem abgespaltenen Brom und dem Bindemittel vor sich geht. Die Schwärzungskurve der Bromsilbergelatine müßte also mit dem Maximum der erreichten Dichtigkeit, der sogenannten neutralen Zone, endigen. Das tut sie nicht, sondern man beobachtet die Erscheinung der Umkehrung oder Solarisation. Für diese hat sich besonders aus einer Arbeit von Englisch über den geringeren Wirkungsgrad *intermittierender* Belichtungen die Vorstellung ergeben, daß im Licht zwei getrennte Arten der Veränderung, eine normale und eine solarisierende, auftreten. Nun zeigen stark überbelichtete Schichten bei normaler Entwicklung solarisierte und normale Stellen nebeneinander, bei verzögerter Entwicklung nur normale Stellen und keine Solarisation; es ist aber bis jetzt unmöglich gewesen, eine *im Licht* entstehende solarisierende Veränderung getrennt von der normalen für sich allein nachzuweisen. Andererseits ist durch Versuche von Abney zuerst überzeugend dargetan, daß man durch Anwendung gewisser Reduktionsmittel, wie Kaliumnitrit, während der Exposition die Solarisation verhindern, durch Oxydationsmittel begünstigen kann. Es liegt daher nahe, die Vorstellungen dadurch zu vereinfachen, daß man die Entstehung der Solarisation ganz in die Zeit nach der Belichtung verlegt. Hört die Wirkung des Lichtes auf, so kann das abgespaltene Brom aus dem Photobromid normales Bromsilber zurückbilden, das, da schwerer reduzierbar, die Erscheinungen der Solarisation hervorruft. Natürlich kann einer solchen Auffassung kein anderer Wert als der einer Arbeitshypothese beigelegt werden.

Um diese Vorstellung, die besonders auch die kleinere Wirkung intermittierender Belichtungen verständlich macht, näher zu prüfen, habe ich die Versuche von Abney, die sich im wesentlichen auf Kollodiumemulsionen bezogen, für Bromsilbergelatine erweitert.

1) Auszug aus einem Vortrag in der Sektion für Photochemie des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie, Berlin 1904.

Es schien mir wichtig, festzustellen, daß bei Anwesenheit des Entwicklers in der Schicht schon bei der Belichtung Solarisation überhaupt nicht auftritt oder ihr Entstehen doch sehr erschwert ist. Die Versuche sind so durchgeführt, daß Platten mit Entwicklerlösung ohne Alkali imprägniert und getrocknet wurden. Dann wird mit irgendeiner hellen Lichtquelle beliebig lange exponiert (jedenfalls so lange, daß bei gewöhnlichen Platten und üblicher Entwicklung längst Solarisation beobachtet würde) und nun durch einfaches Einlegen der Platten in Sodalösung entwickelt. Solarisation kann dann nicht erhalten werden, solange an den belichteten Stellen noch irgendwelches unverändertes Reduktionsmittel vorhanden ist. Wie weit das geht, zeigt zum Beispiel folgender Versuch: auf eine gewöhnliche Platte legt man eine imprägnierte und auf deren Schichtseite eine Blechschablone mit Ausschnitten. Nun belichtet man durch diese 5 Minuten in voller Sonne und entwickelt. Die imprägnierte Platte zeigt ein gewöhnliches Negativ, während die durch sie hindurch belichtete normale Platte vollständig solarisiert. Wir haben also auch hier vollkommene Übereinstimmung mit Abney und der oben angedeuteten Vorstellung."

In der hierunter folgenden Mitteilung ist das photographische Verhalten von mit Entwicklerlösung getränkten Platten im gesamten Belichtungsgebiet durch messende Versuche festgelegt.

(Eingegangen am 21. Februar 1905.)

Über Bromsilbergelatine mit Entwicklergehalt.

Charakteristische Kurve und Verhalten im Solarisationsgebiet.

Von J. Precht und E. Stenger.

(Mit 1 Figur im Text.)

Frühere Versuche von Abney über den Einfluß von Reduktionsmitteln auf die Erscheinungen der Solarisation hat der eine von uns (siehe vorstehende Mitteilung) in ihrer Gültigkeit auf Bromsilbergelatine erweitert. Das Ergebnis ist das gleiche wie bei Kollodiumemulsionen. Auch bei Bromsilbergelatine zeigt sich, daß Reduktionsmittel, welche schon während der Belichtung in der Schicht vorhanden sind, dem Auftreten der Solarisation in außerordentlicher

Weise entgegenwirken. Neben der in vorstehender „Bemerkung zur Solarisation" besprochenen theoretischen Bedeutung dieser Erscheinung hat sie auch ein wesentlich praktisches Interesse insofern, als die Möglichkeit umkehrungsfreier Abbildung auch für abnorm große Lichtmengen damit gesichert erscheint.

Messungen über den Bereich der auf diese Weise erzielbaren Veränderungen bei Bromsilbergelatine mit Entwicklergehalt gegenüber dem Verhalten normaler Bromsilbergelatine liegen bis jetzt nicht vor. Wir haben daher versucht, für einen speziellen Fall durch Bestimmung der charakteristischen Kurven vom Betrage der Unterschiede eine Vorstellung zu gewinnen.

Streifen aus gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten und solche aus Platten mit Entwicklergehalt (durch Baden gewöhnlicher Platten in einer Lösung mit 1 $^0/_0$ Entwickler und 5 $^0/_0$ saurem Sulfit) wurden in einer Kassette mit Zentimeterteilung stufenweise gleichzeitig belichtet. Die 44 Expositionen, deren Schwärzungswerte der graphischen Darstellung zugrunde liegen, teilen sich in vier Serien. Von ihnen ist die erste mit einer kleinen Amylacetatlampe nach Englisch (0,32 H.) belichtet. Sie umfaßt die Lichtwirkung von 0,16 bis 4,40 HMS. Die zweite Serie erhielt 4,0 bis 384,0 HMS. von einer normalen Amylacetatlampe. Diese beiden Serien machen etwa das Gebiet der Normalbelichtung aus. Die dritte Serie, die im wesentlichen das Gebiet der neutralen Zone umfaßt, wurde mit brennendem Magnesiumband belichtet, für dessen Intensitatsberechnung der verschiedentlich als genügend genau erprobte Wert von 1200 HMS. für 1 cm Band verwendet wurde. Die hierbei wirkenden Lichtmengen waren 300 bis 61200 HMS. Die vierte Serie, die sich weit in das Solarisationsgebiet erstreckt, wurde wie die dritte Serie belichtet und gab die Schwärzungswerte 38400 bis 768000 HMS.

Was die Entwicklung betrifft, so sind die Streifen der gewöhnlichen Platten je 60 Sekunden lang mit 25 ccm Metol-Hydrochinonentwickler behandelt, während die Streifen der getränkten Platte, die als reduzierende Substanz Edinol enthielt, 90 Sekunden lang in 10 ccm Sodalösung (10 $^0/_0$) entwickelt wurden.

Die Dichtigkeiten wurden in Martens Polarisationsphotometer gemessen. Der maximale Einstellungsfehler der photometrischen Messung beträgt 1,9 $^0/_0$. Die Beobachtungen, deren Zahlenwerte in beiliegenden Tabellen enthalten sind, sind in der Kurventafel derart eingetragen, daß die Ordinaten die relative Dichtigkeit, die Abszissen die Logarithmen der wirksamen Lichtmenge ($i \cdot t$) darstellen.

Serie 1.

$i \cdot t$ HMS.	log $i \cdot t$	D_r gewöhnliche Platte	D_r Platte mit Entwicklergehalt
0,16	0,2041—1	—	—
0,24	0,3802—1	0,05	—
0,32	0,5052—1	0,09	0,02
0,40	0,6021—1	0,18	0,08
0,80	0,9031—1	0,43	0,24
1,20	0,0792	0,54	0,38
1,60	0,2041	0,64	0,53
2,00	0,3010	0,82	0,61
2,80	0,4472	0,94	0,80
3,60	0,5563	—	0,91
4,40	0,6435	—	0,95

Serie 2.

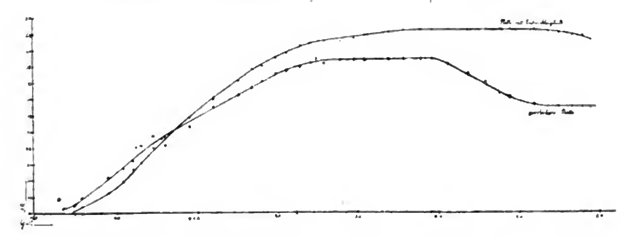
$i \cdot t$ HMS.	log $i \cdot t$	D_r gewöhnliche Platte	D_r Platte mit Entwicklergehalt
4	0,6021	0,93	0,83
8	0,9031	1,06	1,17
16	1,2041	1,30	1,40
32	1,5052	1,44	1,63
48	1,6812	1,54	1,77
64	1,8062	1,62	1,81
96	1,9823	1,71	1,91
128	2,1072	1,75	1,97
192	2,2833	1,80	2,06
256	2,4082	1,84	2,09
320	2,5051	konstant	2,11
384	2,5843	„	konstant

Serie 3.

$i \cdot t$ HMS.	log $i \cdot t$	D_r gewöhnliche Platte	D_r Platte mit Entwicklergehalt
300	2,4771	1,89	1,91
600	2,7782	konstant	2,11
900	2,9542	„	2,14
1200	3,0792	„	2,18
2400	3,3802	„	2,22
3600	3,5563	„	2,25
6000	3,7782	„	konstant
8400	3,9243	„	„
13200	4,1206	1,83	„
22800	4,3579	1,71	„
37200	4,5705	1,54	„
61200	4,7868	1,47	„

Serie 4.

$i \cdot t$ HMS.	log $i \cdot t$	D_r gewöhnliche Platte	D_r Platte mit Entwicklergehalt
38400	4,5843	1,60	2,25
57600	4,7604	1,47	konstant
76800	4,8854	1,42	"
153600	5,1864	1,33	"
230400	5,3625	1,30	2,23
307200	5,4874	konstant	2,21
460800	5,6635	"	2,19
614400	5,7885	"	2,18
768000	5,8854	"	2,12



Es sei hier bemerkt, daß die absoluten Werte der Dichtigkeit nicht entscheidend sind zur Beurteilung des Resultats, da sie stark abhängig sind von Entwicklerzusammensetzung und Entwicklungszeit. Das wesentliche Ergebnis folgt aus der Vergleichung des Verlaufs der beiden Kurven und würde, wie am einfachsten die Betrachtung der Tafel erkennen läßt, etwa so auszusprechen sein:

Im Verlauf der normalen Belichtung und der neutralen Zone sind keine anderen Unterschiede im Verhalten der beiden Platten zu bemerken, als überhaupt bei Bromsilbergelatineplatten verschiedener Herkunft beobachtet werden. Dagegen zeigt sich bei der Entwicklerplatte eine auffällige Überlegenheit in der Ausdehnung der neutralen Zone und ein Hinausschieben des Solarisationsbeginns. Während nämlich bei der gewöhnlichen Platte eine Lichtmenge von etwa 9000 HMS. die Grenze der neutralen Zone gegen die Solarisation bezeichnet, dehnt sich bei der Platte mit Entwicklergehalt die neutrale Zone bis zu einer Belichtung von etwa 400 000 HMS., also bis zum 44fachen des obigen Wertes aus. Bei Platten, die in der Schicht reduzierende Substanzen enthalten, bringen demnach

Lichtmengen von etwa 650 bis 400000 HMS. Schwärzungen maximaler Dichtigkeit hervor.

Wir wollen keineswegs behaupten, daß der hier untersuchte Spezialfall schon das Maximum dessen angibt, was sich durch diese Modifikation der Plattenbehandlung erreichen läßt.

Hannover, techn. Hochschule, 18. Februar 1905.

(Eingegangen am 21. Februar 1905.)

Kristallolumineszenz und Tribolumineszenz.

Von M. Trautz und P. Schorigin.

Zuerst wurden schon früher bekannte Erscheinungen reproduziert und näher untersucht.

I. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Arsentrioxyd.

Die Angaben Bandrowskis[1]) erwiesen sich als vollkommen zuverlässig (abgesehen von seinen theoretischen Erörterungen). Bei der Kristallisation von Arsentrioxyd aus Schwefelsäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure kann man zwei verschiedene Phasen wahrnehmen. In der ersten erscheinen die Funken spontan unter Knistern, in der zweiten lassen sie sich nur noch durch Stoßen oder Reiben der ausgeschiedenen Kristalle mit einem harten Gegenstand hervorrufen. Die erste Phase dauert nur wenige Stunden, die zweite dagegen zwei oder drei Tage, wobei das Leuchten immer schwächer wird. Die besten Bedingungen für das Auftreten der Funken sind dieselben, die zur Bildung großer, gut ausgebildeter Kristalle nötig sind, z. B. ruhiges Stehen der Lösung, langsames Erkalten. Bei sehr heftigem Umrühren (mit Hilfe eines Elektromotors) kann man kein Leuchten bemerken; am besten läßt man die beim Kochen gesättigte Lösung (filtriert) einige Stunden ruhig erkalten. Bei raschem Abkühlen, z. B. wenn man das Gefäß sofort in Eiswasser stellt, sind diese Lichteffekte viel schwächer. Großes Volum der Lösung ist günstig. Geeignete Lösungsmittel

1) Z. phys. Ch. **15**. 1894. S. 323; **17**. 1895. S. 256.

für das Arsentrioxyd sind nach Bandrowski HCl, HBr und H_2SO_4. Zu der salzsauren Lösung können auf 1 Mol As_2O_3 bis zu 5 Mol $SbCl_3$ und bis zu 8 Mol $BiCl_3$ zugefügt werden, ohne das Leuchten zu verhindern. Das Lösungsmittel scheint z. T. durch Beeinflussung der Kristallausbildung zu wirken. Wenigstens kristallisiert As_2O_3 aus heißem Wasser ohne Lichterscheinung in sehr kleinen Kristallen.

Der folgende Versuch führt leicht zu der Bemerkung innigen Zusammenhangs zwischen K.-L.[1]) und T.-L.[2])

100 g As_2O_3 wurden in 800 ccm Salzsäure von 1,08 spez. Gew. kochend gelöst, die Lösung durch Glaswolle filtriert und 4—5 Stunden ruhig stehen gelassen. An der Wand des Becherglases hatten sich dann große oktaedrische Kristalle von As_2O_3 gebildet, die ziemlich fest hafteten. Mit Hilfe einer Lupe konnte man leicht bemerken, daß jeder Kristall beim Berühren mit einem Glasstab mehrere Funken gab, die *im* Kristall verliefen, scharf begrenzt, bläulich-weiß und so hell waren, daß sie bei vollem Tageslicht bemerkt werden konnten. Hieraus kann man schließen, daß das Leuchten nicht, wie bisher (von Rose und Bandrowski) vermutet wurde, der Bildung der Kristalle voraufgehe, sondern erst in den Kristallen selbst entsteht. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser abgespült und durch mehrmaliges Dekantieren mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther, zuletzt im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Sie waren nunmehr ganz ungemein stark tribolumineszent (viel stärker als Urannitrat). Das Licht ist am hellen Tage gut zu sehen, tritt in Luft, in der gesättigten Arsentrioxydlösung, unter Wasser, Alkohol, Äther auf. Nach mehreren Wochen verlieren die Kristalle diese Fähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, im Dampfschrank schon nach $^1/_2$ Stunde. Gewichtsverlust findet hierbei nicht statt in solchem Betrag, daß die Fehlergrenzen überschritten werden (0,003 $^0/_0$ Abnahme). Die Kristalle zeigen nunmehr beim Zerdrücken keine Spur von T.-L. Während sie beim Erwärmen ihre Fähigkeit, zu tribolumineszieren, einbüßen, leuchten sie nicht, z. B. beim Eintauchen eines mit frischen As_2O_3-Kristallen beschickten Reagenzrohrs in konzentrierte Schwefelsäure von 170° C. Hierbei verschwindet die Fähigkeit, zu lumineszieren, in wenig Minuten völlig. Die Kristalle bleiben klar und unter dem Polarisations-

1) Gekürzt für Kristallolumineszenz.

2) Gekürzt für Tribolumineszenz.

mikroskop konnte merkliche Aggregatpolarisation nicht konstatiert werden. Auch die Konstanz des spezifischen Gewichts spricht in diesem Sinne gegen die Annahme einer Umwandlung in eine andere Modifikation. Die Bestimmungen wurden in einem Pyknometer mit Toluol vorgenommen und ergaben ein spezifisches Gewicht von 3,8363; wahrscheinlicher Fehler $\pm$ 0,0042 (Mittel aus acht Bestimmungen). Dieser Wert ist erheblich größer, als die bisher angegebenen Zahlen, die von 3,529—3,7202 schwanken. Die Kristalle wirken weder selbst aufs Elektroskop (im Faradayschen Käfig), noch auch, wenn sie gekratzt werden mit einem Glasfaden. Im letzteren Fall tritt lebhaftes Leuchten auf.

Die beschriebene „temporäre“ Tribolumineszenz hat schon W. J. Pope[1]) beobachtet am Saccharin. Es scheint angemessen, die Tatsachen der K.-L. auf diese T.-L. oder auf die gewöhnliche T.-L. zurückzuführen, die vielleicht nur eine temporäre, langsam abklingende ist.

In der ersten Phase der Lichterscheinungen beim Auskristallisieren entstehen Funken infolge des Zusammenstoßens von sich bildenden und wachsenden, sowie in der Lösung herabfallenden Kristallen, ferner infolge von Zerreißen der Kristallkruste. Nicht jeder Funken ist von Knistern begleitet. Letzteres wird also vielleicht ausschließlich den beschriebenen mechanischen Vorgängen zuzuschreiben sein. In der zweiten Phase muß wegen Mangel an spontaner Bewegung in der Flüssigkeit die temporäre Tribolumineszenz künstlich erregt werden durch Reiben und Stoßen.

Das Licht scheint ein kontinuierliches Spektrum zu haben, wirkt nicht auf den Baryumplatincyanürschirm, wohl aber, wie natürlich, auf die photographische Platte.

II. Lichterscheinungen bei der Kristallisation des Doppelsalzes $2K_2SO_4 . Na_2SO_4$.[2])

Bandrowski nimmt als Ursache dieser Erscheinungen die Bildung des Doppelsalzes aus seinen Komponenten an.

Es ist tribolumineszent, wie sich bei folgendem Versuch ergab. 50 g K_2SO_4 und 57 g $Na_2SO_4 . 10$ aq. (2 : 1 Mol) werden in 250 g

1) On triboluminescence. Nature **59**. 1899. 618—619.

2) Bandrowski, l. c. — Durch ein Versehen ist Z. f. El. 1904. 594 und Z. f. wiss. Phot. 1904. 218 u. 219 „Kaliumnatriumhydrosulfat“ und „Saures Kaliumnatriumsulfat“ stehen geblieben statt Kaliumnatriumsulfat ($2K_2SO_4 . Na_2SO_4$), was hiermit zurechtgestellt sei.

siedendem Wasser gelöst und bis zum Salzhäutchen eingekocht. Dann läßt man die Lösung langsam abkühlen, wobei Funken entstehen, allerdings schwächere, als bei As_2O_3. Rühren erzeugt auch Funken. Die abfiltrierten, mit Wasser, absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschenen Kristalle werden im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Sie sind sehr stark tribolumineszent, verlieren aber mit der Zeit an Intensität der Leuchtfähigkeit bedeutend. 40stündiges Erwärmen auf 100° genügt, um den in absehbarer Zeit verschwindenden Anteil der Eigenschaft zu zerstören.

III. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von K_2SO_4.

Pickel,[1]) Schönwald,[2]) Schiller,[3]) und Giobert[4]) haben dies schon beobachtet, doch konnten Rose[5]) und Bandrowski[6]) es nicht bemerken. Wenn Kaliumsulfat aus seinem Gemisch mit saurem Kaliumsulfat kristallisiert, so bekommt man nach unseren Versuchen beim Berühren der Kristalle starke Funken. Das günstigste Verhältnis ist 1 Mol K_2SO_4 auf 1—2 Mol $KHSO_4$. Z. B. man löst 30 g K_2SO_4 und 24 g $KHSO_4$ in 200 ccm kochendem Wasser und kühlt die Lösung rasch in Eiswasser ab. Nach 1—1½ Stunden geben die Kristalle beim Berühren ziemlich starke Funken. Die Kristalle gaben bei der Analyse einen Gehalt von 56,00% SO_4H_2 gegen 56,25%, wie es die Theorie für reines K_2SO_4 fordert. Bei dem Verhältnis 1 Mol K_2SO_4 auf 2 Mol $KHSO_4$ erhält man gleichfalls Kristalle von reinem K_2SO_4 (gefunden 56,1% H_2SO_4). Nimmt man 1 Mol K_2SO_4 auf 4 Mol $KHSO_4$, so sind die Lichteffekte weit schwächer und die Kristalle enthalten merklich $KHSO_4$ (gefunden 59,22% H_2SO_4).

Man wußte schon früher,[7]) daß K_2SO_4 tribolumineszent ist. Wir fanden, daß es gleich nach dem Kristallisieren weit stärker tribolumineszierte, als nach einigem Liegen oder nach dem Erwärmen. Auch hierbei wurden Kristalle benutzt, die mit Alkohol, Äther und Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet waren. Hier, wie

1) Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar 1787. 55.
2) Chem. Annal. v. Crell. **2.** 1786. 50.
3) Taschenb. 1791. 59.
4) Journ. de phys. etc. **36.** 256. 1788.
5) Pogg. Ann. **35.** 481. 1835; **52.** 443 u. 585.
6) l. c.
7) L. Tschugaeff, Ber. **34.** 1901. **II.** 1820.

beim Doppelsalz $2K_2SO_4 . Na_2SO_4$ und bei Baryumchlorat (s. u.) haben wir also temporäre und permanente (oder sehr langsam verschwindende) Tribolumineszenz.

IV. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$.

Sie werden schon von Wachter beschrieben. Wir haben sie weiter untersucht. Am besten löst man 100 g $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$ in 200 g siedendem Wasser und läßt langsam erkalten. Die Erscheinungen entsprechen dann ganz denen bei Arsentrioxyd. Das Baryumchlorat war nicht radioaktiv in höherem Grade, denn es wirkte innerhalb acht Tagen nicht auf die photographische Platte.

Beim Auskristallisieren aus 80 %igem Methylalkohol (die Lösung enthielt ca. 6 % Salz) wurden beim Stoßen noch Funken erhalten, nicht bei Anwendung von 90 %igem. Auch Zusatz großer Mengen (50 % $Ba(OH)_2 . 8H_2O$) Baryumhydroxyd verhindert das Auftreten von Licht beim Stoßen nicht.

Die leuchtenden Kristalle des Baryumchlorats knistern bei der Abscheidung. Es wurde ferner festgestellt, daß sie zwar auch schwach permanente Tribolumineszenz besitzen, aber noch unvergleichlich stärkere temporäre. Beim Liegen, vor allem in der Wärme, verlieren sie letztere Eigenschaft rasch, ohne an Gewicht mehr als 0,01 % einzubußen. Beim Stoßen der Kristalle beobachtet man auch Nachwirkung, d. h. sie leuchten auch nach dem Stoße noch.

V. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Natriumfluorid.

Schon von Berzelius[1]) beobachtet, aber nicht reproduzierbar befunden. Kann in folgender Weise stets hervorgerufen werden: Man löst 8 g NaF in 200 ccm kochendem Wasser in einer Silberschale, filtriert und dampft auf dem Wasserbad langsam ein bis zum Salzhäutchen. Man entfernt die Flamme und läßt langsam von selbst erkalten. Beim Durchbrechen der Kristallkrusten und beim Reiben der Krystalle am Boden des Gefäßes erhält man starke Funken. Von selbst entstehen sie nur selten.

Das Salz zeigte permanente Tribolumineszenz, wenigstens verminderte sich die Eigenschaft nicht merklich durch 40stündiges Erhitzen auf ca. 95°.

1) Berzelius Jahresber. **4.** 44; **5.** 41 und Pogg. Ann. **52.** 44. 1823.

VI. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Kreosolkarbonat.[1])

Löst man 12 g Kreosolkarbonat in 100 ccm siedendem Benzol und läßt die filtrierte Lösung ruhig erkalten, so scheiden sich bald Kristalle ab unter Funkenbildung und deutlichem Knistern. Ist die Kristallbildung beendet, so erscheinen die Funken nicht mehr von selbst, können aber durch Reiben leicht hervorgerufen werden. Die Tribolumineszenz ist permanent, wird nicht merklich durch Erwärmen abgeschwächt. Auch hier ist deutliches Nachleuchten bemerkbar.

Da nur beim Kristallisieren ruhig stehender Lösungen, nicht bei raschem Umrühren Licht beobachtet wurde, so wurde daraus der Schluß gezogen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ziemlich groß sein müsse, wenn spontanes Leuchten eintreten soll. Denn nur bei ruhigem Stehen kann merkliche Übersättigung entstehen, die die Vorbedingung für hohe Kristallisationsgeschwindigkeit ist. Da ferner bei Abscheidung sehr kleiner Kristalle ein Leuchten nicht zu sehen war, so war zu erwarten, daß sehr wenig lösliche Salze, die sich im allgemeinen so abscheiden, kristallisieren ohne zu leuchten. Weil nun die Faktoren der Kristallbildung solch hohen Einfluß hatten, so erwarteten wir ferner, daß ähnlich kristallisierende Stoffe, wie die oben erwähnten, also isomorphe und demgemäß chemisch ähnliche ebenfalls unter Lichtentwicklung kristallisierten.

So sind isomorph mit $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$:

$Ba(BrO_3)_2 . H_2O$, $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$, $Ca(BrO_3)_2 . H_2O$, $Pb(BrO_3)_2 . H_2O$.

Diesen Salzen chemisch ähnlich sind auch:

$NaBrO_3$, $Mg(BrO_3)_2 . 6H_2O$.

Diese Salze erwiesen sich in der Tat, mit Ausnahme von $Pb(BrO_3)_2 . H_2O$, was in ziemlich kleinen und schlecht ausgebildeten Kristallen sich abscheidet, als kristalloluminiszierend.

VII. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Baryumbromat, $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$.

Sie sind heller, als die des Chlorats. Löst man 8 g $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ in 200 g siedendem Wasser, filtriert und kühlt langsam ab,

1) Diese Erscheinungen wurden in der chemischen Fabrik Fr. Bayer in Elberfeld beobachtet und uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Gattermann mitgeteilt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

so beginnen bei 40—50° zahlreiche Funken zu erscheinen. Sie nehmen immer mehr zu, bis ein fast ununterbrochenes Blitzen das Gefäß erhellt. Ab und zu hört man schwaches Knistern. Beim Stoßen des Gefäßes vermehren sich die Funken. Die Erscheinung dauert 1—2 Stunden. Die abgeschiedenen Kristalle leuchten beim Berühren.

Rührt man die heiße Lösung mit einem Elektromotor energisch um, so treten noch immer Funken auf. Bei maximaler Geschwindigkeit aber nicht mehr, wenn die ganze Flüssigkeit einen Strudel bildet. So erhaltene Kristalle leuchteten stets beim Zerdrücken.

Um nachzuweisen, daß nicht vorherige Absorption von Licht die Lichtquelle bilde,[1]) wurde Baryumbromat 4 Stunden im Dunkeln auf 100° erhitzt, das angewandte Wasser im Dunkeln ausgekocht und nunmehr wurde das Salz im Dunkeln im Wasser gelöst. Die Auskristallisation war mit genau denselben Lichterscheinungen (was Art und Helligkeit betrifft) verbunden, wie sonst. Kristallisation aus 20%igem Methylalkohol, 15%igem Äthylalkohol oder 40%iger Rohrzuckerlösung verläuft ohne spontanes Leuchten. Die Kristalle können aber durch Reiben zum Leuchten gebracht werden. Mischungen von $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$ mit $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$ in jedem beliebigen Verhältnis zeigen Kristallolumineszenz bei der Kristallisation aus Wasser. Zusatz von $Pb(BrO_3)_2 . H_2O$ (1 auf 2 Teile $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$) schwächt die Funken sehr. Die abgeschiedenen Kristalle enthalten Blei. Zusatz von 1 Teil $Pb(BrO_3)_2 . H_2O$ auf 1 Teil $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$ läßt kein Leuchten mehr zustande kommen. Beimischung von $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$ vermindert die Löslichkeit von $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$ sehr stark. Schon beim Verhältnis 1 Mol $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$: 2 Mol $Sr(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ bekommt man keine Funken mehr. Die Kristalle enthalten dann aber trotzdem kein Strontium. Fügt man zu $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$-Lösung $Ba(OH)_2$, so treten Funken bald nur noch beim Reiben auf, beim Verhältnis 1 Mol $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$: 10 Mol $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ überhaupt nicht mehr.

Die abfiltrierten, mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Äther und Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Kristalle von $Ba(BrO_3)_2 . 8H_2O$ zeigen so helle Triboluminescenz, daß man sie bei Tageslicht bemerken kann. Sie leuchten unter ihrer gesättigten Lösung, unter Wasser, Alkohol und Äther. Bei längerem Liegen

---

1) Dies hatte Giobert, Journ. de phys. **36.** 256. zur Erklärung des Leuchtens bei der Kristallisation des Kaliumsulfats angenommen.

der Kristalle wird die Tribolumineszenz schwächer, verschwindet aber nicht. Beim Erwärmen auf 100° entweicht das Kristallwasser. Die Kristalle leuchten dann nur noch sehr schwach beim Zerdrücken. Erwärmt man sie längere Zeit ohne Kristallwasserverlust (in einem geschlossenen Gefäß, in dem ihre gesättigte Lösung neben fester Phase gleichfalls mit erhitzt wird), so wird die Tribolumineszenz schwächer, verschwindet aber nicht.

VIII. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Strontiumbromat, $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$.

Dieses Salz leuchtet ebenso stark, als $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$. Man löst 50—55 g $Sr(BrO_3) . H_2O$ in 100 g siedendem Wasser und läßt langsam erkalten. Die Erscheinungen sind völlig analog denen beim Baryumbromat, bei Tageslicht zu sehen.

In 40 %igem Äthylalkohol sind die (noch immer spontan auftretenden) Funken schwächer, in 60 %igem treten sie spontan nicht mehr, wohl aber beim Rühren auf, in 70 %igem ist Leuchten nicht mehr zu bemerken. Hierin ist auch beim Kochen nur noch etwa 1 g auf 100 g Alkohol gelöst. Ebenso verhält sich Methylalkohol.

Lösungen von 1 Teil Strontiumbromat, 1½ Teilen Rohrzucker und 2 Teilen Wasser leuchten noch, solche von 1 Teil Strontiumbromat, 3 Teilen Rohrzucker und 2 Teilen Wasser nicht mehr.

Zusatz von wenig Baryumbromat (2 g) auf viel Strontiumbromat (50 g) verhindert das Auftreten von Licht. Die Kristalle enthalten Baryum.

Die frisch abgeschiedenen Kristalle von $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$ tribolumineszieren glänzend, auch nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Luftstrom. Beim längeren Liegen, schneller bei höherer Temperatur, nimmt die Tribolumineszenzfähigkeit ab, ist aber selbst nach 15stündigem Erhitzen auf 100° noch vorhanden.

IX. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Calciumbromat, $Ca(BrO_3)_2 . H_2O$.

Man löst 100 g in 30 g siedendem Wasser. Beim Erkalten entstehen Funken, aber nur wenige. Die Kristalle leuchten beim Berühren mit dem Glasstab. Auch die trockenen Kristalle sind tribolumineszent, verlieren bei 100° diese Fähigkeit und ihr Kristallwasser zum großen Teil, bei stärkerem Erhitzen vollständig. Bei längerem Erwärmen im geschlossenen Raum neben der gesättigten Lösung behält es seine Tribolumineszenz, doch wird sie schwächer.

X. Lichterscheinungen bei der Kristallisation von Magnesiumbromat, $Mg(BrO_3)_2 . 6H_2O$.

Man löst 40 g in 10—15 g siedendem Wasser und kühlt in Eiswasser ab. Die Kristallisation geht sehr langsam vor sich und ist nur beim Schütteln von Leuchten begleitet. Rühren mit dem Glasstab erzeugt Funken. Die Erscheinungen sind viel schwächer, als bei den anderen Bromaten. Das Salz zeigte noch nach dreiwöchentlichem Liegen an der Luft deutliche Tribolumineszenz.

XI. Lichterscheinungen beim Kristallisieren von Natriumbromat, $NaBrO_3$.

Man löst 50 g $NaBrO_3$ in 80 g siedendem Wasser und kühlt langsam ab an der Luft. Das Salz kristallisiert langsam. Nach 1—2 Stunden befinden sich meist erst wenige Kristalle am Boden des Gefäßes. Beim Stoßen wird die Kristallisation stark beschleunigt, es bilden sich zahlreiche Kristalle. Dabei entstehen spontan reichlich Funken. Ebenso bei Umrühren mit dem Glasstab. Mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Äther und Luft getrocknet, zeigen die Kristalle Triboluminescenz, die langsam abnimmt. Nach 2—3 Wochen ist sie noch vorhanden. Wenn man aber ca. 2 Stunden auf 100° erwärmt, so verliert das Bromat die Eigenschaft völlig, ohne merklich am Gewicht zu verlieren (0,01 % Gewichtsabnahme).

Keine Kristallolumineszenz zeigten folgende Salze (die Zahlen in Klammern bedeuten die Anzahl Versuche):

LiF (1); $Li_2SO_4 + K_2SO_4$ (1); $Li_2SO_4 + Na_2SO_4$ (2); $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (12); NaCl (3); $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ (1); $NaBr . 4H_2O$ (2); $NaJO_3$ wasserhaltig (4); $NaClO_3$ (4); $Na_2SeO_4 . 10H_2O$ (2); $NaC_2H_3O_2 . 3H_2O$ (1); K_2SO_4 (3); $KHSO_4$ (4); KNO_3 (1); $KClO_3$ (6); KBr (2); KJO_3 (2); $KBrO_3$ (1); $KHCO_3$ (1); KJ (2); $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$ (1); $K_2SeO_4 + KHSeO_4$ (2); $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ (1); $NaKC_4H_4O_6 . 4H_2O$ (2); $KSbOC_4H_4O_6 . 1/_2 H_2O$ (2); $K_2SO_4 + CoSO_4$ (2); $AgBrO_3$ (2); $CuSO_4 . 5H_2O$ (4); $HgCl_2$ (3); $Hg(CN)_2Ag_2$ (2); $MgSO_4 . 7H_2O$ (6); $Ca(JO_3)_2$ (5); $Sr(NO_3)_2$ (10); $Sr(ClO_3)_2$ (6); $Ba(NO_3)_2$ (4); $BaCl_2 . 2H_2O$ (3); $Ba(JO_3)_2$ (1); $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ (1); BaF_2 (2); $Zn(JO_3)_2 . 2H_2O$ (1); $Cd(JO_3)_2$ (1); $Mg(JO_3)_2 . 4H_2O$ (3); $Pb(BrO_3)_2 . H_2O$ (3); $PbCl_2$ (3); AsJ_3 (3).

Die Kristallisation von K_2SO_4 sowohl wie von $BaCl_2 . 2H_2O$ wirkte nicht auf die photographische Platte.

Bei der Kristallisation von $Ca(JO_3)_2$ und von $NaClO_3$ wurde ab und zu ein schwaches, schlecht reproduzierbares Leuchten bemerkt.

Lichterscheinungen beim Ausfällen von Salzen aus ihren gesättigten Lösungen.

Bandrowski[1]) hat beobachtet, daß NaCl und KCl leuchten, wenn sie durch Salzsäure oder Alkohol aus ihren gesättigten Lösungen gefällt werden. Bei Anwendung von Alkohol konnten wir niemals ein Leuchten wahrnehmen. Wiederholte Versuche zeigten auch keine Wirkung auf die photographische Platte.

Ohne Lichtentwicklung verlief die Fällung von:

KBr durch Bromwasserstoffsäure,
NaBr „ „
KBr „ Alkohol,
$KClO_4$ aus KCl-Lösungen durch $HClO_4$,
NaF durch Alkohol,
$Ba(ClO_3)_2 . H_2O$ durch Alkohol,
$Ba(BrO_3)_2 . H_2O$ „ „
As_2O_3 aus seinen alkalischen Lösungen durch Salzsäure.

Vermischen gesättigter Lösungen folgender Salze verlief unter Fällung ohne Leuchten:

NaCl + NaBr,
NaCl + NaJ,
$Ba(ClO_3)_2 . H_2O + Ba(BrO_3)_2 . H_2O$,
$Ba(BrO_3)_2 . H_2O + Sr(BeO_3)_2 . H_2O$.

Die Lichterscheinungen bei den Fällungen von Bandrowski werden sich vielleicht durch Tribolumineszenz erklären lassen, denn nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) sind NaCl, KCl, KBr, KJ tribolumineszent. Vielleicht ist auch bei diesen Salzen in den ersten Momenten nach dem Ausfällen die Tribolumineszenz starker, als spater. Die Untersuchung dieser Vermutung dürfte auf Schwierigkeiten stoßen, da diese Lichterscheinungen nur sehr kurze Zeit dauern.

Allgemeine Ergebnisse.

1. Neben den schon lange beobachteten Erscheinungen der *permanenten Tribolumineszenz* existieren noch zahlreich *temporäre* Erscheinungen dieser Art, die im allgemeinen stärker sind, als die der permanenten. Bei As_2O_3, $NaBrO_3$ verschwindet die Tribolumineszenz mit der Zeit vollständig, bei $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$; $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$; $(SrBrO_3)_2 . H_2O$; $Ca(BrO_3)_2 . H_2O$; $Mg(BrO_3)_2 . 6H_2O$; $2K_2SO_4$.

1) l. c.
2) Wied. Ann. **54.** 1895. 604—625

Na_2SO_4; K_2SO_4; NaF haben wir temporäre und permanente Tribolumineszenz, welch letztere vielleicht nur langsam abklingende, temporäre ist.

2. *Alle Stoffe*, bei deren *Kristallisation* wir Leuchten beobachtet haben, zeigen *Tribolumineszenz*. Diese Tatsache ist um so merkwürdiger, als Tribolumineszenz bei anorganischen Stoffen selten ist.[1])

3. *Die Kristallolumineszenz* verschiedener Stoffe unterscheidet sich nur nach *Dauer* und *Funkenzahl*, ist sonst ganz *gleichartig* und entspricht in ihrem Habitus völlig der beim Umschütteln etc. der Kristalle auftretenden Tribolumineszenz.

4. *Die Kristallolumineszenz ist desto intensiver, je stärker die Tribolumineszenz* der betreffenden Stoffe. Der Stärke des Leuchtens nach kann man die Stoffe ordnen, wie folgt: As_2O_3; Kreosolkarbonat; $Sr(BrO_3)_2 . H_2O$; $Ba(BrO_3)_2 . H_2O$; $Ba(ClO_3)_2 . H_2O$; $NaBrO_3$; $2K_2SO_4 . Na_2SO_4$; K_2SO_4; $Ca(BrO_3)_2 . H_2O$; NaF; $Mg(BrO_3)_2 . 6H_2O$.

Wahrscheinlich ist die Kristallolumineszenz also temporäre oder dauernde *Tribolumineszenz*, die in der ersten Phase der Erscheinungen durch mechanische Bewegungen in der Flüssigkeit selbst, und zwar durch das Zusammenstoßen und Aufeinanderfallen wachsender Kristalle und durch das Zerreißen von Kristallrinden erzeugt wird. Hierdurch wird auch die empirisch gefundene Beziehung zwischen der größeren Häufigkeit der Funken und der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle sowie der einigermaßen zufällige Charakter der Erscheinungen begreiflich. Nur wenn diese groß ist, werden die Bewegungen der Kristalle in der Flüssigkeit lebhaft sein.

Die *Farbe des Lichts* ist bläulichweiß, es wirkt auf die photographische Platte, nicht aber, wenn sie mit schwarzem Papier bedeckt ist. Es wirkt nicht aufs Elektroskop und ist so hell, daß man es oft beim Tageslicht wahrnehmen kann.

Die Untersuchung über die Tribolumineszenz, permanente wie temporäre, die ja beide offenbar eng zusammenhängen und noch immer unerklärt sind, wird fortgesetzt.

---

1) Tschugaeff, Ber. 1901. **II.** 1820 zählt unter 110 anorganischen Stoffen nur 6 tribolumineszente: Urannitrat, Kaliumsulfat, Baryumplatincyanür, Baryumnitrat, Quecksilbercyanür, Ammoniumfluorid.

Philos. Abteil. d. Chem. Laboratoriums d. Univ. Freiburg i. B., Februar 1905.

(Eingegangen am 17. Februar 1905.)

Referate.

Neue Bücher.

A. Hagenbach und **H. Konen,** Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente; nach photographischen Aufnahmen mit erläuterndem Text. 4^0 VI + 72 Seiten mit 28 Tafeln in Heliogravure. Jena, G. Fischer. 1905.

Das vorliegende Werk füllt eine Lücke in der spektralanalytischen Literatur aus, die gewiß schon lange von allen Spektroskopikern empfunden worden ist, deren Ausfüllung aber gleichzeitig unermüdliche Ausdauer erfahrener Forscher, ausgezeichnete Hilfsmittel und vorzügliche Präparate erforderte.

Die beiden als kundige Spektroskopiker bekannten Autoren haben uns in ihrem Atlas 280 äußerst klare Spektralbilder mit einer Auflösung von etwa 0,8 A.-E. gegeben, welche den Physikern, Chemikern und Astronomen als Standards zu dienen vermögen; bei Laboratoriumsuntersuchungen in Betracht kommende Arten des Spektrums (Flammen-, Funken-, Bogenspektrum etc.) sind untereinander nach photographischen Aufnahmen heliographisch abgebildet, und zwar werden nicht, wie es gewöhnlich geschieht, nur der kurzwellige Teil des Spektrums, sondern auch das weniger brechbare Gebiet desselben dargestellt, soweit es sich auf sensibilisierten Schichten innerhalb mittlerer Expositionszeiten (bis zu mehreren Stunden) erhalten läßt; das Gebiet der Spektralbilder erstreckt sich durchschnittlich von $\lambda = 230$ bis $\lambda = 700$ $\mu\mu$. Natürlich konnten beide Spektralteile nicht auf einem Film aufgenommen werden; die Zweiteilung ist aber keineswegs störend, da die beiden Hälften ein größeres Gebiet gemeinsam haben. Auf jeder Originalaufnahme ist mit der Teilmaschine eine Wellenlängenskala eingeritzt worden, welche mitreproduziert wurde; sie gestattet sofort die Wellenlängenbestimmung einer Linie bis auf $\pm$ 1 A.-E.; durch diese höchst mühevolle Arbeit haben die Verf. die Leistungsfähigkeit ihrer Tafeln auf eine ganz außerordentliche Höhe gebracht.

Daß die zur Herstellung solch vortrefflicher Originale notwendigen Hilfsmittel in dem physikalischen Institut der Universität Bonn in seltener Vollkommenheit vorhanden sind, ist bekannt; sie wurden von dem Direktor desselben, Herrn Prof. H. Kayser in dankenswerter Weise den Autoren zur Verfügung gestellt. Die Aufnahmen geschahen mit Hilfe von zwei Rowlandschen Konkavgittern von je 1 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch, deren eines fest, deren anderes nach Rowland beweglich montiert war; der Film hatte eine derartige Aufstellung, daß normale Spektren abgebildet wurden. — Die Spektren fast aller Elemente sind in dem Atlas vereinigt; zahlreiche Fachgenossen haben durch die Überlassung wertvoller Präparate die Untersuchungen gefördert; nur zehn sehr schwer in genügender Menge und Reinheit zugängliche Elemente konnten nicht berücksichtigt werden; andererseits sind aber eine Reihe von Spektren gänzlich oder teilweise zum erstenmal in dem vorliegenden Werk reproduziert, z. B. die Spektren von B, As, die seltenen Erden, die Platinmetalle, P, J, Se u. a. Außer den Emissionsspektren der

Grundstoffe wurden auch diejenigen wichtiger Verbindungen (Kohlenoxyd etc.), sowie die Spektren der Sonne, des Kohlebogens, des Kohlefunkens und der Leuchtgas-Sauerstoffflamme dargestellt.

Die heliographische Reproduktion der Aufnahmen, bei der natürlich die Detailierung leidet, ist denkbar gut gelungen; auch die linienreichsten Spektren lassen sich leicht unter Zuhilfenahme einer Lupe analysieren. Der Güte der Aufnahmen resp. der Abbildungen entspricht die Zweckmäßigkeit der Anordnung derselben; im allgemeinen sind die Spektren entsprechend der Reihenfolge der Elemente im periodischen System angeordnet; in den Bildern liegen die weniger brechbaren Strahlen rechts; analog enthalten die Tafeln mit gerader Nummer die weniger brechbare Hälfte des Spektrums, und zwar an korrespondierender Stelle zu dem anderen, in der vorstehenden Tafel wiedergegebenen Teil.

Der Text enthält nach Vorwort und Inhaltsverzeichnis eine Anleitung zum Gebrauch der Tafeln (6 S.), das Verzeichnis der Elemente (in alphabetischer Reihenfolge), sowie der untersuchten Lichtquellen (2 S.), das Verzeichnis der Tafeln (3 $^1/_4$ S.), die Beschreibung der Tafeln (42 S.), spektroskopische Notizen (14 S.) und das Sachregister (4 S.). Die textlichen Ausführungen sind klar und knapp; sie geben u. a. eine Anleitung zum Gebrauch der Tafeln; in derselben wird an einigen Beispielen gezeigt, wie man die Wellenlänge einer durch Ablesung (event. mit der Lupe) bis auf ca. 1 A.-E. bestimmten Linie genauer unter Zuhilfenahme von Lehrbüchern oder Originalabhandlungen ermitteln kann, ferner wie man die Tafeln okularen Beobachtungen zugrunde legt, welche Verunreinigungen in Betracht kommen und wie sie erkannt werden etc. Die bei der Benutzung jedes Spektralbildes heranzuziehende Beschreibung desselben macht genaue Angaben über die Leuchtbedingungen, über das verwendete Material, über Verunreinigungen etc.; sie sagt, ob an der direkten Ablesung eine Korrektur anzubringen ist und welchen Betrag sie hat; die Wellenlänge der stärksten Linien ist in Kursivschrift und in A.-E. korr. mitgeteilt; wo die Beobachtung mittels Lupe angezeigt ist, findet sich ein diesbezüglicher Hinweis. Entsprechend dem Gebrauch im Astrophysical Journal sind die Wellenlängenangaben bei den Elementen mit bekannten spektralen Gesetzmäßigkeiten nach abnehmenden Längen geordnet, sonst umgekehrt. Gesetzmäßig gelagerte Linien sind durch genaue Angaben (über Serie, Ordnung etc.) charakterisiert. Die „Spektroskopischen Notizen“ behandeln die Technik der spektrophotographischen Aufnahme, die Hilfsmittel zur Erzielung von Flammen-, Funken- und Bogenspektren, die Herstellung von Vakuumröhren u. a.; den Schluß bildet eine sehr übersichtliche Charakteristik der Spektraltypen.

Sehr dankenswerter Weise wurde die Herausgabe des Werkes von der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften durch Bewilligung von Mitteln unterstützt. — Auf die enorme Arbeit, welche diesem Atlas zugrunde liegt, mit vielen Worten hinzuweisen, wäre überflüssig. Die Verfasser haben die spektroskopische Literatur durch ein Werk bereichert, auf welches die deutsche Wissenschaft stolz sein darf.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 3.

Eugen Englisch †.

Dem Andenken Eugen Englischs, des allzufrüh dahingegangenen verdienstvollen Begründers und Herausgebers unserer Zeitschrift, sind diese Zeilen in Treue und Dankbarkeit gewidmet.



Eugen Englisch.

Eugen Englisch wurde am 2. Oktober 1869 zu Teinach in Württemberg geboren; nach Absolvierung des Realgymnasiums zu Mannheim studierte er 1887—93 in München, Tübingen, Hannover und wieder in Tübingen, promovierte daselbst am 17. Mai 1893 bei Herrn Prof. Braun mit einer Arbeit über das thermoelektrische Verhalten der Amalgame, war 1894 Assistent bei Herrn Prof. Quincke in Heidelberg, 1895/96 (sowie vertretungsweise 1898) bei Herrn Prof. Oberbeck in Tübingen. Gesundheitliche Rücksichten

zwangen ihn zum Verzicht auf anhaltende Assistententätigkeit; er zog sich nach Stuttgart zurück, wo er mit seiner Mutter — der Vater war ihm früh verstorben — in freiester Lage oben am Berg ein eigenes Heim bewohnte. Trotzdem er von seiner Mutter in aufopferndster Weise gepflegt wurde, war er doch oft und für längere Zeit gezwungen, das Hochgebirge oder den Süden aufzusuchen, doch leider blieb der Aufenthalt daselbst ohne nachhaltigen Erfolg.

Am 12. Januar 1901 habilitierte sich Englisch an der Königl. technischen Hochschule zu Stuttgart auf Grund einer umfassenden Untersuchung über „Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine" mit einer Antrittsvorlesung über „Die Photographie als Wissenschaft". Da es in den Stuttgarter Instituten an geeigneten Räumen für photographische Praktika mangelte, traf er im eigenen Hause die erforderlichen Einrichtungen und hielt dort seine Übungen ab. Hier führte er auch seine Experimentaluntersuchungen über photographische Probleme aus, denen er sich mit größtem Eifer hingab. Es kränkte ihn aufs tiefste, daß man in unserem Vaterland der wissenschaftlichen Photographie nicht den gebührenden Rang zuerteilte, daß man so wenig im Unterricht und in der Forschung dieses Fach berücksichtigte, ohne das wir doch die bewundernswürdigsten Erkenntnisse auf spektroskopischem und astrophysikalischem Gebiet entbehren müßten, das überhaupt in allen Zweigen der Naturwissenschaft und selbst in vielen anderen Fächern zu einem völlig unentbehrlichen Hilfsmittel geworden ist. Dem glühenden Verlangen, der Photographie zur verdienten Anerkennung zu verhelfen, in weiten Kreisen das Interesse und die Teilnahme an der photographischen Arbeit zu wecken, sind die Bemühungen Englischs, eine Sammelstätte für wissenschaftlich-photographische Forschung ins Leben zu rufen, entsprungen; 1899 begründete er das „Archiv für wissenschaftliche Photographie", 1903 unsere Zeitschrift.

Aber auch durch eifrige Bemühungen auf wissenschaftlichen Kongressen, Naturforscher-Versammlungen usw. suchte er die Photographie zu fördern, und in unermüdlicher experimenteller Arbeit

bestrebte er sich die Grundfragen der photographischen Vorgänge ihrer Lösung näher zu bringen. Leider hat er bei alle diesen mit Begeisterung unternommenen und durchgeführten Bestrebungen seiner Gesundheit allzuviel zugemutet; die Anstrengungen des Berliner Kongresses und besonders seine letzten experimentellen Studien haben sein Leiden erheblich verschlimmert; im Herbst des vergangenen Jahres nahm die Krankheit eine besorgniserregende Wendung; nach monatelangem Ringen wurde am 14. März der Mutter der einzige Sohn, uns der treue Freund entrissen.

Die experimentellen Arbeiten Englischs behandelten zuerst die Beziehungen zwischen thermoelektrischer Kraft und Leitfähigkeit von Legierungen (Wied. Ann. 45 und 50), die Wirkung elektrischer Entladungen, besonders des Blitzes auf den Kohärer (Elektrotechn. Zeitschr. 18); er war mit Studien über eine Methode der Funkentelegraphie beschäftigt und hatte verschiedenen Fachgenossen vielversprechende Versuche vorgeführt, ehe Marconis Versuche bekannt wurden. Die meisten seiner Abhandlungen betreffen aber photographische Themata; die Gesetze der Wirkung konstanter und intermittierender Belichtung, den Verlauf der photochemischen Induktion bei Bromsilbergelatine, die Natur des normalen wie des solarisierten latenten Bildes, die Mechanik der Entwicklung u. a. hat er gründlich untersucht; seine Ergebnisse sind in dem „Archiv für wissenschaftliche Photographie“, in der „Physikalischen Zeitschrift“ (deren ständiger Mitarbeiter er war), in „Eders Jahrbuch“ sowie in unserer Zeitschrift niedergelegt. In einer bei W. Knapp in Halle 1900 erschienenen Monographie behandelte er das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine. Sein vortreffliches „Photographisches Compendium“, welches bei F. Enke in Stuttgart 1902 erschienen ist, stellt das erste auf moderner Grundlage geschriebene Lehrbuch der Photographie dar; im chemischen Teil werden die photographischen Prozesse vom Standpunkt der Theorie der Lösungen, der elektrolytischen Dissoziationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes aus behandelt; in den optischen Abschnitten sind die Grundbegriffe der geometrischen Optik in moderner Fassung dargelegt, und in den

physikalischen Kapiteln sind stets sowohl die neuesten Forschungsergebnisse berücksichtigt, wie auch grundlegende Betrachtungen (z. B. über das psychophysische Gesetz, über die Farbenlehre u. a.) eingeflochten.

Wer Englisch näher kannte, hat seine einfache und offene Art geliebt; er weiß, wie sehr es Englisch ernst gewesen ist mit seiner Wissenschaft; aber auch die Fachgenossen, welche ihm ferner gestanden haben, werden, wenn sie mit vorurteilsfreiem Blick die Entwicklung der wissenschaftlich-photographischen Forschung während der letzten Jahre in unserm Vaterland betrachten, unzweifelhaft erkennen, daß Englischs Ruf zur Sammlung, sein energisches Eintreten für die Gleichberechtigung der arg vernachlässigten wissenschaftlichen Photographie mit den andern physikalisch-chemischen Disziplinen nicht vergebens gewesen sind. Ist Englisch auch allzufrüh dahingegangen, so wird sein Name doch für alle Zeiten mit der Geschichte der photographischen Forschung verknüpft bleiben.

Karl Schaum.

Über die Sensitometrie photographischer Platten.

Von C. E. K. Mees, B. Sc. und S. E. Sheppard, B. Sc.

(Aus dem Englischen übersetzt von E. Ellenberger, Marburg a. L.)

(Mit 5 Figuren.)

Übersicht.

Historische Einleitung. — Der Einfluß der Entwicklung auf das Beharrungsvermögen. — Die Sensitometrie orthochromatischer Platten und die zu benutzende Lichtquelle. — Die mathematischen Eigenschaften einer Plattenkurve und ein Ausdruck für den Spielraum in der Exposition einer Platte. — Die Beziehung zwischen dem Beharrungsvermögen und der notwendigen Exposition. — Tabellen zur Berechnung der Entwicklungskonstanten.

Historische Einleitung.

Seit dem Aufschwung der photographischen Industrie und der Entwicklung der großen Fabriken, die sich mit der genauen und regelmäßigen Herstellung von Trockenplatten beschäftigen, sind viele Versuche zur Erzielung einer einfachen, aber genauen Methode für die Bestimmung der Leistungsfähigkeit der benutzten Platten angestellt worden.

Zuerst hat man zum Vergleich der Empfindlichkeit der Trockenplatten angegeben, wieviel mal empfindlicher sie sind als nasse Platten, eine Methode, welche noch jetzt bei der Bezeichnung einiger wohlbekannten Platten des Handels angewendet wird. Diese außerordentlich rohe Messung machte bald der Benutzung sogenannter „Sensitometer" Platz, die aus verschiedenen, mit Nummern versehenen „Schwärzungen" von Glas bestehen, und bei denen die Empfindlichkeit der Platte die letzte sichtbare Nummer nach Belichtung mit einer Normalquelle und nachfolgender Entwicklung darstellen sollte.

Ältere Apparate dieser Art wurden von Cowan,[1]) Newal,[2]) Bolton[3]) und besonders von Spurge[4]) und Warnerke[5]) vorgeschlagen, von denen namentlich der letzte mehrere Arten von Sensitometern konstruiert hat, die eine sehr ausgedehnte Verwendung gefunden haben.

Diese Sensitometerform ist kürzlich von Herrn Chapman Jones[6]) in seinem Plattenprüfer wieder aufgenommen worden.

Im Jahre 1889 wurde auf dem Internationalen Kongreß für

1) A. Cowan, B. J. **1880**. 430; **1887**. 194 u. 210.

2) Newal, B. J. **1888**. 584.

3) Bolton, B. J. **1899**. 809.

4) Spurge, P. J. **1881**. 44; B. J. **1881**. 675; P. J. **1883**. 159; Journ. of Cam. Club, **1893**. 60.

5) Warnerke, B. J. **1881**. 96 u. 108.

6) Chapman Jones, P. J. **1901**. 246.

Photographie zu Paris[1]) festgesetzt, daß als Empfindlichkeit einer Platte *die* Expositionsdauer zu betrachten sei, die zur Erzeugung einer bestimmten Dichte (0,350)[2]) auf der Platte notwendig sei.

Seit dem Jahre 1890 sind zwei gänzlich verschiedene Systeme der Sensitometrie entwickelt worden, die eine in Deutschland und die andere in England, und merkwürdigerweise scheinen sie sich gänzlich auf diese Länder beschränkt zu haben.

Die erste Methode hat sich folgerichtig aus der alten Sensitometermethode entwickelt und besteht in der Beobachtung des kleinsten Betrages der Expositionsdauer, die nach der Entwicklung ein sichtbares Bild liefern kann. Diese kleinste Exposition wird als „Schwellenwert" der Platte bezeichnet und wird mit Hilfe eines rotierenden Sektorrades und einer konstanten Lichtquelle bestimmt. Sie ist von Scheiner[3]) und besonders von Eder[4]) entwickelt worden. Ursprünglich scheint man der Meinung gewesen zu sein, daß der Schwellenwert eine physikalische Konstante sei, unterhalb deren überhaupt keine Einwirkung mehr stattfinde; da es aber sehr leicht ist, weit unter dem Schwellenwert durch Zählen der Silberkörner unter dem Mikroskop[5]) Dichten zu messen, so unterliegt es jetzt keinem Zweifel, daß dieser Wert einfach von den Bedingungen und von dem Beobachter abhängt.

Die folgende Kritik von Eders sensitometrischer Methode bezieht sich auf die französische Übersetzung von M. Ed. Belin, Verlag von Gauthier-Villars, Paris, da diese den englischen Lesern anscheinend leichter zugänglich ist, als die Originalabhandlungen, die indessen in der *Photographischen Correspondenz* in zugänglicher Form abgedruckt sind. In erster Linie mag betont werden, daß man immer angenommen hat, die Sektoren des Scheinerschen Rades seien vollkommen genau ausgeschnitten; Eder gibt keine Kalibrierung an und nimmt an, daß die Fehler so klein sind, daß es bei der Konstruktion der Dichtekurven durchaus unwesentlich ist, welche Ausschnitte benutzt werden; die Expositionszeiten werden dementsprechend angepaßt. Diese Annahme scheint uns der Prüfung zu bedürfen, da wir gefunden haben, daß sich die Sektorenräder keineswegs leicht genau ausschneiden lassen.

Auf S. 13 wurde ein Beobachtungsfehler von mindestens 1 oder 2 Scheinergraden festgestellt, das sind 27 bis 54 %. Auf S. 50 und 51 ist, wie gezeigt wurde, die Änderung der Scheinerzahl mit der Temperatur der Entwicklung sehr groß, dagegen ist auf S. 54 Zusatz von Bromkalium

---

1) A. Londe, La Photographie Moderne, Paris **1896**. S. 226.

2) J. M. Eder, „System der Sensitometrie photographischer Platten". 1. Abt. Sitzungsber. der K. K. Akad. der Wissenschaften. Wien **1899**. Sekt. 2a.

3) J. Scheiner, „Universal Sensitometer", Jahrb. **1895**. 392; Zeitschr. f. Instr.-Kunde, **1894**. 201.

4) J. M. Eder, l. c.; auch Jahrb. **1899**. 37; Ausführl. Handb. d. Phot. **3**. 200; Eder und Valenta, Beiträge; und die franz. Übersetzung, „Système de Sensitometrie" von Belin.

5) R. Abegg und Cl. Immerwahr, Monatshefte **22**. 88. (1900); Archiv f. wiss. Phot. **2**. 271. (1900/01); Chem. Centralblatt **1901**. II. 720.

zum Entwickler empfohlen worden, der doch die Scheinerzahlen bedeutend verkleinern würde und noch dazu bei verschiedenen Platten in verschiedenem Maße.

Im Jahre 1890 haben die Herren Ferdinand Hurter und Vero C. Driffield in dem *Journal of the Society of Chemical Industry* eine Abhandlung mit dem Titel *Photochemische Untersuchungen* veröffentlicht, im Verlaufe deren sie zum ersten Male eine Methode zur Bestimmung der Empfindlichkeit von Platten angaben, die sich auf die Messung einer Reihe von Dichten gründet statt auf eine Einzelablesung.

Diese Methode ist angeblich in England von den meisten Fabrikanten photographischer Platten angenommen worden, aber es sind betreffs der grundlegenden Versuche, auf die sie gegründet ist, bedeutende Zweifel aufgetaucht; mit Rücksicht darauf haben wir uns entschlossen, jene Versuche im weiten Umfang zu wiederholen, um sie zu vervollständigen und wenn möglich noch genauer zu gestalten.

Die Herren Hurter und Driffield gaben folgende allgemein angenommenen Bezeichnungen:

$$T = \text{Transparens} = \frac{I}{II} = \frac{\text{durchgelassene}}{\text{auffallende}}\ \text{Intensität}$$

$$O = \text{Opazität} = \frac{i}{T} = \frac{II}{I}.$$

$$D = \text{Dichte} = \log_e\ O = -\log_e\ T \text{ für theoretische Arbeiten}$$

$$= \log_{10} O = -\log_{10} T \text{ in der praktischen Photometrie.}$$

Da $D = \log_e O$ ist, so ist D, wie ersichtlich der wohlbekannte photometrische Extinktionskoeffizient.

Die Herren Hurter und Driffield haben bewiesen, daß die Dichte proportional der auf einem cm^2 der Platte ausgeschiedenen Masse Silber ist. Dieses ist von Eder und auch für eine große Anzahl von Versuchen von den Autoren bestätigt worden. Eine Zusammenstellung dieser Versuche wird später in einer Abhandlung über die Theorie der Entwicklung veröffentlicht werden.

Die Dichte wurde in einem Photometer bestimmt und es wurde die Kurve für die Abhängigkeit der Dichte von dem Log. der Exposition konstruiert. Diese Kurve war *S*förmig und der mittlere Teil ist angenähert eine gerade Linie. Wenn dieser gerade Teil bis zum Schnitt mit der Abszisse verlängert wird, so stellt dieser Schnittpunkt das Beharrungsvermögen der Platte dar, während die Lichtempfindlichkeit als der reziproke Wert des Beharrungsvermögens definiert wird.

Ferner findet man, daß die Neigung dieser Geraden sich mit der Entwicklung ändert und als Entwicklungsfaktor bezeichnet wird.

Von dieser graden Linie gaben die Herren Hurter und Driffield die Gleichung in der Form: $D = \gamma$ (log E—log i), wo γ = tang ϑ die Neigung ist.

Ferner stellten sie fest, daß dieser Wert i, das Beharrungsvermögen, eine Konstante sei, die sich weder mit der Entwicklungsdauer noch mit der Temperatur oder der Konzentration des Entwicklers (ausgenommen bei konzentrierten Pyro-Entwicklern) ändert; dagegen meinten

sie, daß sie von der Natur des Reduktionsmittels und von der Gegenwart von Bromkalium beeinflußt würde.

Die Herren Hurter und Driffield bewiesen auch auf Grund gewisser, nicht unwahrscheinlicher Annahmen theoretisch, daß diese Kurve der allgemeinen Gleichung: $dx = \frac{I}{e}(1 - a)(e^{-kx} - e^{-ka})dt$ entspricht, welche durch Integration, wenn man $i = \frac{e}{k(1-a)}$ setzt, die Gleichung $D = \gamma \log_e \left[p - (p-1)\beta^{\frac{I \cdot t}{i}}\right]$ liefert, wo p = Opazität der nicht exponierten Platte für blaues Licht, $\log_e \beta = -\frac{1}{p}$, und $I \cdot t = E$, der Exposition ist. Der Wert von i wird natürlich in den gleichen Einheiten ausgedrückt wie der von E.

Über den Einfluß der Entwicklung auf das Beharrungsvermögen.

1. *Änderung der Entwicklungsdauer.*

Es ist nicht schwer, für die Konstanz des Beharrungsvermögens bei verschiedenen Entwicklungszeiten zahlreiche Belege zu geben. Das folgende Beispiel wird genügen:

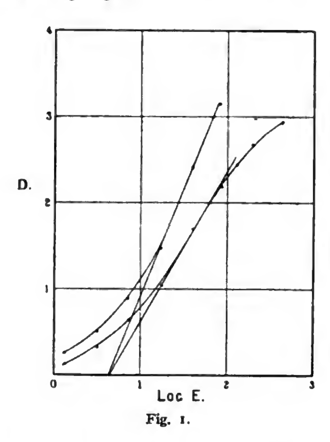


Fig. 1.

Platte: Fabrikat Barnet. Platte A 4 Minuten entwickelt, Platte B 8 Minuten entwickelt.

log E	D_A	D_B
2,60	2,96	—
2,26	2,69	—
2,10	2,47	—
1,92	2,192	3,16
1,59	1,692	2,40
1,213	1,044	1,47
0,863	0,612	0,884
0,516	0,304	0,496
0,140	0,102	0,228

Fig. 1. Man sieht, daß das Beharrungsvermögen zusammenfällt. Das zeigt sich bei allen Platten mit nur zwei Ausnahmen.

I. Bei einigen Platten nimmt das Beharrungsvermögen bei längerer Entwicklung beständig ab, manchmal um große Beträge. Das kommt von freiem Bromkalium in der Platte, welches ebenso wirkt, als ob es sich im Entwickler befände (siehe weiter unten).

II. Gelegentlich findet man Plattenkurven, die sich schneiden und zwar unter einem kleinen Winkel. Das ist zwar sehr selten; der Fall kommt aber zweifellos wirklich vor. Die Änderung des Beharrungsvermögens ist gewöhnlich klein und kann namentlich durch Schleierbildung beeinflußt werden.

2. *Änderung der Temperatur des Entwicklers.*

Die folgenden Resultate werden zeigen, daß die Platten in bezug auf ihr Beharrungsvermögen von der Temperatur des Entwicklers nicht beeinflußt werden.

Die Platten wurden im Thermostaten, der auf verschiedene Temperaturen eingestellt war, entwickelt.[1])

Platte A.			*Platte B.*		
Temp. C.°	9,6°	20,8°	Temp. C.°	7,0°	16,3°
log i	0,65	0,63	log i	0,19	0,20.

Der einzige Einfluß der Änderung der Temperatur bei der Entwicklung ist die Änderung der Konstante der Entwicklungsgeschwindigkeit.

3. *Änderung der Konzentration des Entwicklers.*

a) Eisenoxalat.

Die Herren Hurter und Driffield[2]) erwähnten, daß ein halb gesättigter Eisenoxalatentwickler eine ebenso große Dichte entwickelt als ein gesättigter, bei gleicher Entwicklungsdauer.

Wir haben gefunden, daß beim Eisenoxalat die Entwicklungsdauer für den gleichen Betrag in der Dichte streng der Konzentration um-

1) Bemerkung: in der Folge werden nur die Werten von log i gegeben, da bei der Bestimmung dieses Werts die Fehler nicht mehr als ·005 — ·01 betragen.

2) P. J. 1898. 278.

gekehrt proportional ist. So wurden beim folgenden Versuch vier Platten im Entwickler von vier verschiedenen Konzentrationen entwickelt.

Platte	Konzentration	Entwicklungsdauer
A	*n*/5	1,5 Min.
B	*n*/10	3 „
C	*n*/20	6 „
D	*n*/40	12 „

Resultate:

log E	D_A	D_B	D_C	D_D
2,483	Schicht zerkratzt	1,358	1,440	1,446
2,190	1,302	1,248	1,278	1,270
1,892	1,094	1,114	1,104	1,120
1,609	0,892	892	0,902	0,850
1,265	0,604	688	0,672	0,608
1,045	0,422	436	0,428	0,358

Diese Zahlen zeigen, daß die Dichte konstant ist, wenn die Entwicklungsdauer der Konzentration umgekehrt proportional ist; es wird weder das Beharrungsvermögen, noch die Neigung der Linie geändert.

b) Pyro-Soda.

Die Herren Hurter und Driffield[1]) haben (loc. cit. S. 290 ff.) gezeigt, daß ein bedeutend größerer Betrag von Pyrogallol im Pyro-Soda-Entwickler ein größeres Beharrungsvermögen verursacht.

Wir haben dieses für eine farbenempfindliche Gem-Platte bestätigt. *A* entwickelt mit $\frac{m}{100}$ Pyrogallol; *B* mit $\frac{m}{10}$ Pyrogallol. Wir erhielten log $i_A = 0.45$, log $i_B = 0,59$. Das zeigt, daß eine starke Pyrogallollösung als Verzögerer wirkt.

Das ist wahrscheinlich auch bei anderen organischen Entwicklern der Fall, wenn auch in geringerem Grade.

4. *Änderung des Reduktionsmittels.*

Dieses scheint ein sehr verwickeltes Problem zu sein, da eine große Anzahl verschiedener Ansichten darüber existieren. Die Herren Hurter und Driffield haben behauptet, daß das Beharrungsvermögen durch das benutzte Reduktionsmittel beeinflußt würde. Es ist sogar behauptet worden, daß eine warme, konzentrierte Metollösung das Beharrungsvermögen auf den 15. Teil des bei Verwendung von Eisenoxalat erhaltenen reduzieren kann. Wir hielten es daher für wichtig, diese Frage sorgfältig zu untersuchen.

1) B. J. **39.** 613. Ein Normal-Entwickler.

Das Resultat dieser Untersuchungen scheint zu zeigen, daß zwei wichtige Gruppen von Platten existieren.

Die eine Gruppe gibt stets das gleiche Beharrungsvermögen, gleichgültig, welches Reduktionsmittel man verwendet.

Die andere liefert einen 1,75 mal so großen Wert für das Beharrungsvermögen mit Eisenoxalat, als mit organischen Entwicklern.

So für „*Gewöhnliche Wratten-Platten*“

	A (Eisenoxalat)	*B* (Hydrochinon)
log *i*	0,69	0,69

ebenso:

	A (FeOx)	*B* (Pyro)	*C* (Metol)	*D* (Rodinal)
log *i*	0,75	0,76	0,73	0,73.

Ebenso gab eine *Seed-Platte*

	A (Eisenoxalat)	*B* (Pyro)
log *i*	1,34	1,36.

Und eine *Gem-Platte*

	A (Eisenoxalat)	*B* (Pyro)
log *i*	0,49	0,48.

Auf der andern Seite gab eine *orthochromatische Barnet-Platte*

	A (FeOx)	*B* (Pyro)	*C* (Hydroch.)	*D* (Rodinal)
log *i*	1,698	1,44	1,40	1,41
i	0,499	0,282		
Verhältnis	1,76	1		

Ähnlich gab die „*Gem-Colour*“

	A (Eisenoxalat)	*B* (Pyro)
log *i*	0,73	0,49
i	5,38	3,1
Verhältnis	1,74	1

Und die *Tricol*

	A (Eisenoxalat)	*B* (Pyro)
log *i*	0,67	0,45
i	4,69	2,82
Verhältnis	1,66	1

Wratten Speed

	A (Eisenoxalat)	*B* (Pyro)
log *i*	1,53	1,29
i	0,339	0,195
Verhältnis	1,74	1

Es gibt einige Platten, die anscheinend in der Mitte zwischen diesen Gruppen liegen.

So gab eine „*Wratten Allochrome*“

	A (Eisenoxalat)	*B* (Pyro)
log *i*	1,91	1,79
i	0,812	0,589
Verhältnis	1,39	1

Es mag der Mühe wert sein, an dieser Stelle eine Bemerkung über Schleier beim Entwickeln einzuschalten. Einer von den augenscheinlichsten Fehlern, die durch Entwickeln im Thermostat entstehen, ist der dabei entstehende, etwas stärkere Schleier und wir haben daher die Ursache dieses Schleiers untersucht. Wenn die Bechergläser zum Entwickeln und die Metallbehälter vollkommen rein sind, so haben die im Thermostaten entwickelten Platten einen genau gleichstarken Schleier, wie die in einer Schale entwickelten, aber das Waschen mit Wasser vor der Entwicklung scheint immer bei empfindlichen Platten einen Schleier zu verursachen.

Der Grund dafür ist uns nicht bekannt, es scheint aber wirklich eine Tatsache zu sein und deshalb mag es besser sein, in der praktischen Sensitometrie das Waschen zu umgehen, während die Platten bei Untersuchungen über Probleme der Entwicklung gewaschen werden müssen, um eine gleichmäßige Diffusion zu sichern.

5. *Über den Einfluß von Bromkalium auf das Beharrungsvermögen.*

Dieser Gegenstand ist von den Herren Hurter und Driffield in ihrer Arbeit aus dem Jahre 1898 eingehend erörtert worden und die folgenden Versuche bestätigen nur einfach ihre Resultate.

Eine theoretische Auseinandersetzung dieser Resultate müssen wir verschieben, um sie an geeigneter Stelle als Teil der Theorie der Entwicklung zu geben.

Die Herren Hurter und Driffield stellen einen Einfluß des Zusatzes von Bromkalium in dem Sinne fest, daß er eine gleichmäßige Abnahme der Dichte über die ganze Skala hervorruft.

Dieses wird durch den folgenden Versuch bestätigt:

Zwei gewöhnliche Wratten-Platten wurden drei Minuten lang entwickelt und zwar A in $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat und B in $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat mit $^1/_{100}\,n$ KBr.

$\log E$	D_A	D_B	$D_A - D_B$	Mittel
2,18	1,55	1,044	0,506	
1,89	1,34	0,862	0,478	
1,59	1,13	0,640	0,490	0,493
1,30	0,902	0,414	0,488	
1,01	0,715	0,220	0,495	
0,75	0,532	0,100	0,432	

Die Zurückverschiebung des Beharrungsvermögens (wie man diese Erscheinung passend bezeichnen kann) mit der Entwicklungsdauer ist aus den folgenden Ergebnissen der gleichen Platte ersichtlich, die in $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat unter Zusatz von $^1/_{100}\,n$ Bromkalium entwickelt wurde. C 4 Min., D 10 Min. und E 60 Min.

log E	D_C	D_D	D_E
2,182	1,724	2,832	—
1,890	1,470	2,622	4,10
1,591	1,242	2,270	2,39
1,297	0,958	1,824	2,77
1,009	0,646	1,394	2,08
0,750	0,360	0,916	1,474
0,508	—	0,586	1,034
0,141	—	0,220	0,388

Fig. 2.

Wenn man indessen diese Versuche auf die unter- und überexponierten Teile der Kurve ausdehnt, so zeigt sich, daß die gleiche Abnahme der Dichten eine rein zufällige Erscheinung ist, welche darauf zurückzuführen ist, daß die Messungen auf dem geraden Teil der Kurve gemacht wurden, denn in Wirklichkeit wird die gesamte Kurve seitlich parallel zur Expositionsachse verschoben.

Die folgenden Angaben und die dazugehörigen Kurven belegen diese Tatsachen.

Vier Platten in $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat entwickelt.

A ohne Bromid 2,5 Min.		*C* mit $^1/_{200}\,n$ 2,5 Min.
B „ „ 5 Min.		*D* „ „ 5 Min.

log E	D_A	D_B	D_C	D_D
2,31	1,612	2,654	—	—
2,01	1,306	2,140	0,673	1,866
1,72	1,029	1,585	0,453	1,376
1,42	0,753	1,152	0,261	0,979
1,14	0,515	0,744	0,146	0,661
0,804	0,310	0,392	0,074	0,348
0,575	0,163	0,209	0,032	0,142
0,360	0,077	0,100	—	0,066
0	0,027	—	—	—

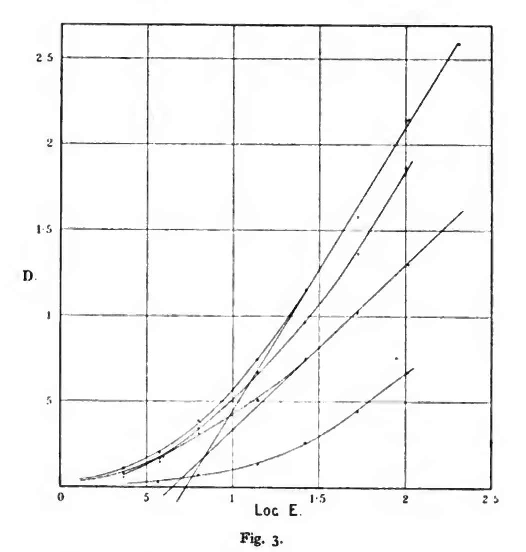


Fig. 3.

Wenn überdies hohe Bromidkonzentrationen benutzt werden, so gilt dieses Gesetz nicht mehr, da der Entwicklungsfaktor verringert wird.

Wenn nach Beginn der Entwicklung Bromid zugesetzt wird, so wirkt es bedeutend weniger, doch ist der Einfluß bei hohen Konzentrationen noch recht beträchtlich.

Da dieser Punkt öfters umstritten wurde, so geben wir folgenden Versuch an:

Drei Platten entwickelt:
A mit $^1/_{10}\,n$ FeOx ohne KBr, 3 Min.
B „ „ „ desgl.; nach der Entwicklung $^1/_{10}\,n$ KBr, 1 Minute lang.
C „ „ „ und $^1/_{10}$ KBr., 3 Min.

log E	D_A	D_B	D_C
1,9	1,804	1,276	0,245
1,6	1,462	0,975	0,112
1,3	1,130	0,701	—
1,0	0,797	0,477	—
0,7	0,516	0,265	—
0,4	0,279	—	—

Fig. 4.

Die Kurve zeigt deutlich den wahrnehmbaren, wenn auch verringerten Einfluß großer Mengen von Bromid, das nach Beginn der Entwicklung zugesetzt ist.

Es ist klar, daß man in der Sensitometrie niemals Bromid im Entwickler benutzen sollte. Wenn man bei verschiedener Entwicklungsdauer eine Verringerung des Beharrungsvermögens erhält, so kann man sofort auf freies Bromid in den Platten schließen. In solchen Fällen kann man den Grenzwert des Beharrungsvermögens nach der von den Herren Hurter und Driffield[1]) vorgeschlagenen Methode berechnen, es ist aber wahrscheinlich besser, das Beharrungsvermögen für einen Entwicklungsfaktor von 1,0 zu geben.

Zum Schluß dieses Teiles der Arbeit möchten wir hervorheben, daß die von einigen Forschern vertretene Ansicht, es wäre möglich durch Zusätze zum Entwickler die Länge des geraden Teiles einer Plattenkurve zu beeinflussen, uns falsch erscheint. Zusatz von Bromid bewirkt das keineswegs, sondern ändert nur die Lage der Kurve hinsichtlich des Ursprungs.

Den Firmen der Herren Wratten und Wainwrigt, Marion & Co., Eliot & Co., und der Gem-Trockenplatten-Co. sind wir für die Herstellung des Gusses auf den bei diesen Versuchen benutzten Patentplatten zu Dank verpflichtet.

1) P. J. 1898. 374.

Über Sensitometrie orthochromatischer Platten.

Die Lichtquelle bei dem Apparat, den wir für die Exposition der Platten verwendeten, ist ein Acetylenbrenner. Nun leidet diese Lichtquelle, wie alle anderen für sensitometrische Arbeiten benutzten Quellen, an dem Übelstand, daß sie sich in der spektralen Zusammensetzung vom Tageslicht stark unterscheidet. Folglich kann sich das relative Beharrungsvermögen einer orthochromatischen und einer gewöhnlichen Platte, wenn man es durch Exposition bei Tageslicht und bei Acetylen mißt, beträchtlich unterscheiden.

Es schien daher wünschenswert, ein Lichtfilter zu finden, das jedenfalls annäherungsweise die spektralen Bedingungen des Acetylenlichtes denen des Tageslichtes gleich macht. Das kann auf folgendem Wege geschehen: Das Spektrophotometer[1]) wurde mit den Reflektionsprismen, deren Oberflächen mit feinem Gips geweißt waren, versehen; die eine Oberfläche des Prismas wurde sorgfältig vor Tageslicht geschützt, von einem kräftigen Acetylenbrenner, die andere aber von diffusem Wolkenlicht, am Mittag beleuchtet. Die relativen Intensitäten beider wurden dann durch das ganze Spektrum gemessen und gaben folgende Resultate. Durchweg wurde Sonnenlicht gleich 1 gesetzt.

Wellenlänge	Acetylen-Intensität	log Intensität	Wellenlänge	Acetylen-Intensität	log Intensität
6700	9,2	0,96	5590	4,4	0,64
6590	8,6	0,935	5475	3,9	0,59
6480	7,5	0,875	5370	3,4	0,53
6370	6,8	0,832	5260	3,0	0,48
6250	6,7	0,826	5150	2,6	0,415
6140	6,5	0,812	5040	2,2	0,34
6030	6,3	0,80	4925	1,9	0,28
5910	5,9	0,77	4810	1,65	0,216
5805	5,6	0,75	4700	1,45	0,160
5700	5,0	0,70			

Nun verschafften wir uns zahlreiche gefärbte Lösungen und Farbstoffe, und diese wurden, den Verhältnissen im Spektrophotometer entsprechend, geändert, bis wir eine Lösung erhielten, die in 1 cm dicker Schicht annähernd die gleichen Dichten gab, wie der oben gegebene Log der Intensitäten.

Die folgende Lösung entspricht dieser Bedingung mit beträchtlicher Genauigkeit:

Kupferacetat, kristall. rein. . . .	1 gr
Gentiana-Violett (von Grübler) .	0,00075 gr
Solidgrün („ „) .	0,00005 „
Wasser	100 cm

1) P. J. **1904.** 221 u. 225; Zeitschr. f. wissenschaftl. Phot. **2.** 303. (1904).

Diese Lösung gibt folgende Absorptionskurve:

Wellenlänge	Dichte	Wellenlänge	Dichte
6500	0,92	5700	0,71
6300	0,85	5500	0,62
6100	0,87	5300	0,50
5900	0,90	5100	0,39

Unglücklicherweise hält sich diese Lösung in fertiger Mischung nicht und muß daher vor dem Gebrauch frisch bereitet werden. Möglicherweise hält sie sich, wenn man sie in zwei verschiedenen Zellen benutzt, von denen die eine das Kupferacetat, die andere die Farbstoffe enthält. Es wurde deshalb zum Vergleich eine andere Lösung, die dieser Kurve bis auf das äußerste Rot sehr gut entspricht, benutzt.

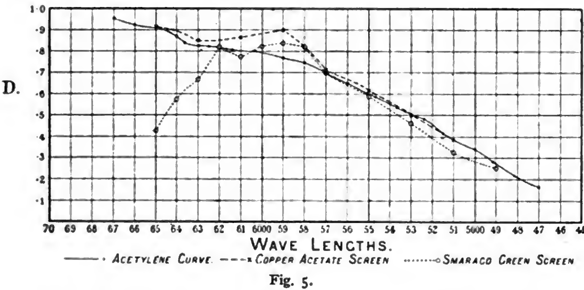


Fig. 5.

Sie besteht aus: Wasser . . . 100 ccm

Farbstoffe von Grübler { Gentiana-Violett . 0,0008; Smaragdgrün . . 0,0002; Methylgrün . . . 0,0010 }

und zeigt die Absorption:

Wellenlänge	Dichte	Wellenlänge	Dichte
6500	0,43	5800	0,82
6400	0,58	5700	0,70
6300	0,67	5500	0,59
6200	0,82	5300	0,46
6100	0,77	5100	0,32
6000	0,82	4900	0,25
5900	0,84		

Dieses Liftfilter wurde in seiner letzten Form folgendermaßen geprüft: Die Gem-Trockenplatten-Gesellschaft versah uns gütigst mit einer

Anzahl von Tafelglasstreifen, die mit der fabrikmäßig dargestellten Emulsion übergossen waren. Ein Teil der Streifen war mit der gleichen Emulsion gegossen, die aber mit Erythrosin und auch mit dem Tricol-Sensibilisator sensibilisiert war.

Das relative Beharrungsvermögen dieser Platten wurde dann bei Belichtung mit Tageslicht hinter graduierten Schirmen und auch nach Filtration durch das Filter mit Acetylenlicht belichtet gemessen und wurde in beiden Fällen identisch befunden; das zeigt, daß das Lichtfilter in geeigneter Weise das vorherrschende Rot, Gelb und Grün des Acetylenlichtes kompensiert.

Über die benutzte Normal-Lichtquelle.

Da der Acetylenbrenner der im Expositionsapparat benutzten Art nur ein Zwischenlicht ist, so muß er in Angaben irgend einer primären Normalquelle kalibriert werden.

Offenbar die beste Normalquelle ist die offizielle Pentanlampe und es wurde nach einigen Versuchen mit anderen Normalquellen, von den Ablesungen an einer in 10-Kerzen ausgedrückten Vernon-Harcourt-Quelle und an einer Simmanceschen 1-Kerze das Mittel genommen.

Das Pentan wurde von den Fabrikanten der Normallampen bezogen.

Der Vergleich mit der Normalquelle wurde folgendermaßen durchgeführt:

Es wurde eine Anzahl von Spiegelglasstreifen, von 3.8 cm Breite, die von Herrn Wratten mit gewöhnlicher Emulsion gegossen waren, verwendet. Auf der einen Seite von diesen wurde mit den Pentanbrennern eine Reihe von graduierten Expositionen erzeugt. Die andere Seite wurde dann im Expositionsapparat mit der Acetylenquelle exponiert und darauf wurden die Streifen entwickelt und gemessen.

Aus dem wirklichen Beharrungsvermögen, wie es durch die Pentanlampe gegeben war, und dem scheinbaren bei der Exposition mit der Acetylenlampe, konnte die Intensität (aktinisch) der Acetylenflamme vor der Kassette des Expositionsapparates in Werten von Pentan-Meter-Kerzen berechnet werden.

Beispielsweise wurden folgende Resultate für log *i* erhalten:

1-Kerzen-Pentanlampe		Acetylen
0,430	Mittel 0,465	1,905
0,500		1,910
10-Kerzen-Pentanlampe		
0,450		1,890
0,451	Mittel 0,454	1,930
0,460		Mittel 1,909
Gesamtmittel: 0,458		

Dieses ergibt als Differenz zwischen den wirklichen und scheinbaren Werten für den log *i*: 0,549. Daher ist die aktive Intensität des Acetylens 3,54 Meter-Kerzen.

Dieses Normalmaß kann dann sehr einfach dadurch vervielfältigt werden, daß man 3,8 cm Streifen auf der einen Hälfte mit einer bekannten Reihe von Expositionen versieht und die andere vor dem zu kalibrierenden Brenner exponiert. Wir werden solche exponierten Streifen zum Vergleichen eines Zwischenlichtes mit dieser Primärquelle gerne jedermann zur Verfügung stellen. Man muß natürlich bei der Anwendung dieser Methode eine genau konstante Sekundärquelle haben.

Über die mathematischen Beziehungen der Grundgleichung für eine Plattenkurve.

Wenn man genügend genaue Methoden zum Gießen, Exponieren und Messen einer Platte verwendet, so wird man finden, daß die Kurve der Dichte und der gewählten Exposition, selbst in der Mitte etwas von einer Geraden abweicht und einen deutlichen Wendepunkt zeigt. Man wird überdies finden, daß sich diese Kurve der von den Herren Hurter und Driffield gegebenen, theoretischen Gleichung: $D = \gamma\left[\log p - (p-1)\beta^{\frac{E}{i}}\right]$ sehr gut anpaßt.

Hier ist p die optische Opazität der nicht exponierten Platte für blaues Licht; $\log_e \beta = -\frac{1}{p}$, i eine Konstante, E die Exposition, γ eine Entwicklungskonstante. Herr Prof. A. W. Porter, B. Sc. of University College London, unterstützte uns gütigst beim Ausrechnen des Wendepunktes dieser Gleichung.

Bei $\gamma = 1$ wird die Gleichung: $D = \log_e\left[p - (p-1)\,e^{\frac{E}{pi}}\right]$, wo

$$e^{\frac{E}{pi}} = \frac{p-1}{p-e^D}.$$

Dann ist:

$$\frac{dD}{dE} = \frac{p-e^D}{p\,i\,e^D} \text{ und } \frac{dD}{d\log E} = \frac{(p-e^D)E}{p\,i\,e^D}$$

$$\frac{d^2D}{dE\cdot d\log E} = \frac{p-e^D}{p\,i\,e^D} + \frac{E}{p}\left[-\frac{p}{e^D}\right]\frac{p-e^D}{p\,i\,e^D}$$

$$= \frac{p-e^D}{p\,i\,e^D}\left(1 - \frac{E}{i\,e^D}\right).$$

Dieser Wert ist $= 0$, wenn $e^D = \frac{E}{i}$ ist, was den Wendepunkt ergibt.

Daraus ergibt sich beim Wendepunkt:

$$D = \log_e \cdot \frac{E}{i}$$

und die Neigung ist dann $\frac{p - \frac{E}{i}}{p}$.

Wenn beim Wendepunkt $\frac{E}{ip}$ verschwindend klein ist gegen die Einheit, so ist die Neigung gleich γ.

Wenn man $e^{\frac{E}{pi}}$ entwickelt und nur die erste Potenz von $\frac{E}{pi}$ verwendet, so erhalten wir: $1 + \frac{E}{pi} = \frac{p-1}{p-\frac{E}{i}}$.

Daraus folgt $e^D = \frac{E}{i} = \sqrt{p}$, was den Wendepunkt liefert.

Die Gerade, welche in diesem Punkte Tangente ist, hat die Gleichung: $y - \log\sqrt{p} = \frac{p-\sqrt{p}}{p}(x - \log i\sqrt{p})$, wo x der Punkt ist, in dem sie die Abszisse schneidet, wenn $y = 0$ ist.

$$x = \log i - \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{p}}{p-\sqrt{p}} \log p.$$

Wenn man eine Plattenkurve berechnet, muß man i aus dieser Gleichung finden. Wir können aus dieser Grundgleichung die Beziehung zwischen dem Spielraum in der Exposition der Platte und der Opazität finden.

Der Spielraum in der Exposition kann definiert werden als das Verhältnis der Exposition bei der die Überexposition beginnt zu der, bei welcher die Unterexposition anfängt, und diese beiden Punkte müssen willkürlich festgelegt werden.

Nach einer Reihe von Versuchen mit beliebig angenommenen Werten, fanden wir, daß Unterexposition eintritt, wenn die Neigung der Linie gleich zwei Dritteln des Entwicklungsfaktors wird. Andererseits ist Überexposition bemerkbar, wenn die Neigung eher $^1/_2$ als zwei Drittel ist; dagegen läßt sich eine Divergenz in der Kurve nicht so leicht entdecken.

Um daher den Spielraum in der Exposition abzuschätzen, müssen wir die Expositionen finden, bei denen die Neigung (wenn $\gamma = 1$ ist) $\frac{1}{k}$ wird, wo k irgend einen Betrag haben kann.

Nun ist die Neigung, wenn $\gamma = 1$ ist,

$$= \frac{dD}{d\log E} = \frac{(p-e^D)E}{p\,i\,e^D} = \frac{(p-1)E}{p\,i\left[p(e^{\frac{E}{pi}}-1)+1\right]} = \text{sagen wir } \frac{1}{k}$$

woraus folgt $k(p-1)E = p\,i\left[p(e^{\frac{E}{pi}}-1)+1\right]$

$$= p^2 i e^{\frac{E}{pi}} - p\,i(p-1)$$

$$\frac{E}{pi} + 2\log p + \log i = \log(p-1) + \log(kE + pi)$$

$\frac{E}{pi} - \log(kE + pi) = \log(p-1) - 2\log p - \log i$ oder, wenn wir C für pi schreiben: $\frac{E}{C} - \log(kE + C) = -A$.

Diese Gleichung kann für irgend einen Wert von k ohne große Schwierigkeit durch Probieren aufgelöst werden; aber man kann auch auf folgende Weise genügend genaue Resultate erhalten: —

1. Für den Punkt der Unterexposition. Da $\frac{E^2}{p^2 i^2}$ hier von der Größenordnung $\frac{1}{1000}$ ist, so darf man alle Potenzen von $\frac{E}{p\,i}$ neben der ersten vernachlässigen.

Hieraus ergibt sich, wenn man $e^{\frac{E}{p\,i}}$ entwickelt:

$$k(p-1)\,E = p^2 i\left(1 + \frac{E}{p\,i}\right) - p\,i(p-1)$$

$$\frac{k(p-1)}{p\,i}\,E = p\left(1 + \frac{E}{p\,i}\right) - (p-1)$$

$$= p + \frac{E}{i} - p + 1$$

$$\frac{E}{i}\left(1 - \frac{k(p-1)}{p}\right) = -1$$ oder, da $\frac{p-1}{p}$ annäherungsweise $= 1$ ist,

$$E = \frac{1}{k-1}\,.$$

2. Für den Punkt der Überexposition. Hier kann man eine Annäherung erhalten, wenn man $E = \lambda\, i p$ annimmt.

Schreibt man die Annäherungsgleichung:

$$\frac{E}{i p\left(e^{\frac{E}{ip}} - 1\right)} = \frac{1}{k},$$

so erhalten wir

$$\frac{\lambda}{e^{\lambda} - 1} = \frac{1}{k},$$

woraus wir λ für jeden Wert von k finden können.

Das mag experimentell bestätigt werden. Betrachten wir die folgenden Platten:

Platte	i	p
1	3	100
2	0,2	60.

Dann erhalten wir die Punkte der Überexposition, wenn $k = {}^2/_3$ ist, durch Probe (genau) und mit Annäherung:

Platte	E (genau)	E (annähernd)
1	218	216
2	8,9	8,0.

Die Annäherung ist daher selbst für kleine Werte von $p \cdot i$ ziemlich gut. Der Punkt der Unterexposition wird, wenn $\frac{1}{k} = {}^2/_3$ ist, bei dem Punkte, wo $E = 2\,i$ ist, von dem Ausdruck $E = \frac{i}{k-1}$ sein.

Dagegen liefert Überexposition, wenn $\frac{1}{k} = {}^1/_2$, $\lambda = 1{,}25$ und $E = 1{,}25 \cdot p\,i$. Der Spielraum ist dann $= \frac{1{,}25\,p\,i}{2\,i} = 0{,}625\,p$ und ist unabhängig von i.

Zur Messung des Spielraumes in der Exposition braucht man daher nur die Opazität einer nicht exponierten Platte für blau-violettes Licht zu messen.

Man muß bei dieser Messung in Anbetracht der großen Schwierigkeit der Dichtemessungen bei diffusen Medien sehr sorgfältig sein. Man kann sie im Differentialphotometer ausführen, wenn man einfach beide Quellen mit einem stark diffusen Medium bedeckt. Indessen muß man selbst in diesem Falle aufpassen, um zu sehen, daß die Dichte über das Gebiet der Empfindlichkeit der Platte gemessen wird, eine sehr schwierige Aufgabe.

Am besten mißt man die Opazität wohl, indem man eine andere Platte von bekanntem Beharrungsvermögen unter der Platte im Expositionsapparat exponiert und ihr scheinbarres Beharrungsvermögen mißt, woraus man berechnet, wieviel aktives Licht durch die zu messende Platte absorbiert worden ist.

Über den Einfluß des Beharrungsvermögens auf die zur Erzeugung eines kopierfähigen Negativs notwendige Exposition.

Wenn man zwei Platten nimmt, von denen die eine ein Beharrungsvermögen von ungefähr 1 und die andere ein solches von ungefähr 0,2 hat, von denen also mit anderen Worten die eine gewöhnlich als wenig empfindlich, die andere als empfindlich bezeichnet wird, und wenn man sie beide gleich lange exponiert, doch so, daß beide unterexponiert sind, so wird man finden, daß die Differenz zwischen den erzeugten Negativen keineswegs so groß ist, als man mit Rücksicht auf das verschiedene Beharrungsvermögen der Platten erwarten sollte. In dem Falle äußerster Unterexposition bei Gegenständen von nur geringem Kontraste, wie z. B. bei Momentaufnahmen im Freien, findet man häufig, daß eine unempfindliche Platte, die bei der Entwicklung kontrastreich arbeitet, das bestmögliche Resultat ergibt.

Die Ursache dieser Erscheinung scheint in der Tatsache zu liegen, daß bei dem unterexponierten Teil der Kurve ein Wachsen des Entwicklungsfaktors die Exposition kompensiert.

So gab eine Platte den folgenden unterexponierten Teil der Kurve:

Log E	D
0,3	0,101 × 3,9 = 0,393
0,6	0,158 × 3,9 = 0,615
0,9	0,246 × 3,9 = 0,960
1,2	0,391
1,5	0,626
1,8	0,981

Man sieht, daß eine Multiplikation der ersten drei Dichten mit 3,9 gleichwertig ist mit einer Multiplikation der Exposition mit 8.

Natürlich gilt diese merkwürdige Tatsache nur für die unterexponierten Teile der Kurve, so daß sehr kontrastreiche Gegenstände, welche zum großen Teil richtig exponiert sind, so nicht behandelt werden können.

Man ersieht hieraus leicht, daß es für das Arbeiten bei möglichst kurzen Expositionen von größerer Wichtigkeit ist, eine Platte mit einer sehr hohen Grenze des Entwicklungsfaktors, als eine Platte mit großer Lichtempfindlichkeit zu haben. Die Autoren haben sehr gute Momentaufnahmen von $^1/_{300}$ sec. und aufwärts, bei $f/6$, auf Ilford Half-tone-Platten und ähnlichen, wenig empfindlichen Platten erhalten.

Es mag ferner im Anschluß daran hervorgehoben werden, wie wenig erfolgreich sich wahrscheinlich die Versuche, das Beharrungsvermögen nach Kameraaufnahmen zu beurteilen, erweisen werden.

Über den Entwicklungsfaktor.

Der Entwicklungsfaktor γ in der Gleichung von Hurter und Driffield $D = \gamma \log \frac{E}{i}$ ist die Steilheit der charakteristischen Kurve und ist graphisch durch $\gamma = \text{tang}\ \vartheta$ gegeben, wo ϑ der Inklinationswinkel ist (vergl. die Originalabhandlung von Hurter und Driffield), oder analytisch $\gamma = \frac{dD}{d \log E}$.

Bei unseren Untersuchungen über die Entwicklung, die in Kürze veröffentlicht werden sollen, fanden wir, daß sich unter gewissen Bedingungen eine Geschwindigkeitskonstante der Entwicklung k von der Form

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{D_\infty}{D_\infty - D}$$

erhalten ließ, wo D die Dichte nach der Zeit t, D_∞ die Dichte bei unbegrenzter Entwicklung bedeutet.

Dieselbe Gleichung gilt für den Entwicklungsfaktor, woraus sich

$$k = \frac{1}{t} \log_e \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma} \text{ ergibt.}^{1)}$$

Im Laufe des letzten Jahres legten wir der Royal Photographic Society zwei kurze Abhandlungen[2]) über den Entwicklungsfaktor vor, in denen wir uns über den sensitometrischen Wert der Konstanten, die den Wert des Entwicklungsfaktors bestimmen, erklärten.

Um die Konstanten zu berechnen, haben wir empfohlen, zwei Platten verschieden lange zu entwickeln, und zwar die eine doppelt so lange als die andere, und die gemessenen Entwicklungsfaktoren, den letzten Entwicklungsfaktor, γ_∞ und die Geschwindigkeitskonstante k mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{1}{t_1} \cdot \log_e \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} = k \tag{1}$$

1) Vergl. die Abhandlungen: P. J. **1903.** Febr. u. Juli. Desgl. Jahrb. **1903.** — Diese vorläufigen Bemerkungen enthalten eine kurze Zusammenfassung der Theorie; eine eingehendere Bearbeitung mit etwas veränderter Beweisführung, die auf Nernsts Theorie heterogener Reaktionen beruht, wird in kurzer Zeit erscheinen.

2) P. J. **1903.** Febr. u. Juli. Ausführlicherer: vgl. Prov. Roy. Soc. V 74, s. 447.

zu berechnen, die den Wert von k liefert, und daraus

$$\gamma_\infty = \frac{\gamma_1}{1 - e^{-kt_1}} = \frac{\gamma_2}{1 - e^{-kt_2}} \qquad (2),$$

wo γ_1 und γ_2 die Entwicklungsfaktoren für die Zeiten t_1 und t_2 sind und wo $t_2 = 2t_1$ ist.

Da diese Methode der Berechnung von mehreren Forschern angenommen worden ist, so haben wir zur Vereinfachung der Berechnung folgende Tabellen ausgearbeitet.

Tabelle I. Für die Gleichung (1).

k	$\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$	Δ für Δ 0,001 in k	k	$\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$	Δ für Δ 0,001 in k
0,005	1,977	0,0050	0,205	1,358	0,0018
0,010	1,952	0,0048	0,210	1,349	0,0016
0,015	1,928	0,0050	0,215	1,341	0,0018
0,020	1,903	0,0046	0,220	1,332	0,0016
0,025	1,880	0,0044	0,225	1,324	0,0016
0,030	1,858	0,0042	0,230	1,316	0,0016
0,035	1,837	0,0040	0,235	1,308	0,0014
0,040	1,817	0,0040	0,240	1,301	0,0014
0,045	1,797	0,0038	0,245	1,294	0,0016
0,050	1,778	0,0038	0,250	1,286	0,0016
0,055	1,759	0.0036	0,255	1,278	0,0014
0,060	1,741	0,0034	0,260	1,271	0,0014
0,065	1,724	0,0034	0,265	1,264	0,0014
0,070	1,717	0,0032	0,270	1,257	0,0012
0,075	1,691	0,0032	0,275	1,251	0,0012
0.080	1,675	0,0030	0,280	1,245	0,0012
0,085	1,660	0,0032	0,285	1,239	0,0012
0,090	1,644	0,0032	0,290	1,233	0,0012
0,095	1,628	0,0032	0,295	1,227	0,0012
0,100	1,612	0,0032	0,300	1,221	0,0010
0,105	1,596	0,0032	0,305	1,216	0,0012
0,110	1,580	0 0030	0,310	1,210	0,0010
0,115	1,565	0,0028	0,315	1,205	0,0010
0,120	1,551	0,0028	0,320	1,200	0,0010
0,125	1,537	0,0028	0,325	1,195	0,0008
0,130	1,523	0,0026	0,330	1,191	0,0010
0,135	1,510	0,0028	0,335	1,186	0,0008
0.140	1,496	0,0024	0,340	1,182	0,0008
0,145	1,484	0,0024	0,345	1,178	0,0008
0,150	1,472	0,0024	0,350	1,174	0,0010
0,155	1,460	0,0024	0,355	1,169	0,0008
0.160	1,448	0,0022	0,360	1,165	0,0008
0,165	1,437	0,0022	0,365	1,161	0,0008
0,170	1,426	0,0022	0,370	1,157	0,0006
0,175	1,415	0,0020	0,375	1,154	0,0008
0,180	1,405	0,0018	0,380	1,150	0,0006
0,185	1,396	0,0018	0,385	1,147	0,0008
0,190	1,387	0,0020	0,390	1,143	0.0008
0,195	1,377	0,0018	0,395	1,139	0,0006
0,200	1,368	0,0020	0,400	1,136	

Zur Benutzung dieser Tabelle dividiere man γ_2 durch γ_1 und suche neben dem Wert dieses Bruches für γ den Wert für k mit $t_1 = 5$ Minuten.

Wenn z. B. $t_1 = 2$ Minuten, $\gamma_1 = 0{,}47$, $\gamma_2 = 0{,}63$ und $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1{,}34$ ist, so ist k für t_1 = Minuten = 0,215 (aus der Tabelle).

Woraus k für 2 Minuten $= \frac{5}{2} \times 0{,}215 = 0{,}538$.

Bemerkung: Wenn γ_2 größer als $1{,}8 \cdot \gamma_1$ ist, so muß man den Versuch wiederholen und zweimal so lange entwickeln.

Tabelle II. Für Gleichung (2).

Zum Gebrauch dieser Tabelle findet man neben dem Wert von kt den entsprechenden Wert von $1 - e^{-kt}$ und dividiert γ durch diesen, um γ_∞ zu erhalten.

So ist, wenn $k = 0{,}538$, $kt_1 = 1{,}076$, $1 - e^{-kt_1} = 0{,}6612$ und $\gamma_\infty = \frac{0{,}47}{0{,}6612} = 0{,}710$.

kt	$1 - e^{-kt}$	Δ für 0,01 in kt	kt	$1 - e^{-kt}$	Δ für 0,01 in kt
0,000	0,0000	0.0095	0,800	0,5507	0.0042
0,025	0,02		0,825	0,5613	
0,050	0,046		0,850	0,5714	
0,075	0,073		0,875	0,5827	
0,100	0,0952	0,0086	0,900	0,5934	0,0038
0,125	0,1174		0,925	0,6031	
0,150	0,1387		0,950	0,6128	
0,175	0,1600		0,975	0,6225	
0,200	0,1813	0,0077	1,000	0,6322	0,0034
0,225	0,2082		1,025	0,6485	
0,250	0,2252		1,050	0,6547	
0,275	0,2422		1,075	0,6609	
0,300	0,2592	0,0071	1,100	0,6671	0,0032
0,325	0,2769		1,125	0,6741	
0,350	0,2945		1,150	0,6830	
0,375	0,3121		1,175	0,6909	
0,400	0,3297	0,0064	1,200	0,6988	0,0029
0,425	0,3458		1,225	0.7059	
0,450	0,3617		1,250	0,7131	
0,475	0,3776		1,275	0,7203	
0,500	0,3935	0,0057	1,300	0,7275	0,0026
0,525	0,4085		1,325	0,7339	
0,550	0,4234		1,350	0,7403	
0,575	0,4373		1,375	0,7469	
0,600	0,4512	0,0052	1,400	0,7534	0,0024
0,625	0,4641		1,425	0,7592	
0,650	0,4772		1,450	0,7651	
0,675	0,4903		1,475	0,7710	
0,700	0,5034	0,0047	1,500	0,7769	0,0022
0,725	0,5158		1,525	0,7822	
0,750	0,5281		1,550	0,7875	
0,775	0,5394		1,575	0.7928	

kt	$1 - e^{-kt}$	Δ für 0,01 in kt	kt	$1 - e^{-kt}$	Δ für 0,01 in kt
1,600	0,7981		2,800	0,9392	
1,625	0,8029	0,0021	2,825	0,9408	0,00058
1,650	0,8077		2,850	0,9412	
1,675	0,8125		2,875	0,9426	
1,700	0,8173		2,900	0,9450	
1,725	0,8215	0,0017	2,925	0,9463	0,00052
1,750	0,8259		2,950	0,9476	
1,775	0,8303		2,975	0,9489	
1,800	0,8347		3,000	0,9502	
1,825	0,8387	0,0016	3,025	0,9513	0,00047
1,850	0,8426		3,050	0,9525	
1,875	0,8465		3,075	0,9537	
1,900	0,8504		3,100	0,9549	
1,925	0,8539	0,0014	3,125	0,9559	0,00043
1,950	0,8575		3,150	0,9570	
1,975	0,8611		3,175	0,9581	
2,000	0,8647		3,200	0,9592	
2,025	0,8680	0,0013	3,225	0,9601	0,00039
2,050	0,8712		3,250	0,9611	
2,075	0,8744		3,275	0,9621	
2,100	0,8776		3,300	0,9631	
2,125	0,8805	0,0012	3,325	0,9639	0,00036
2,150	0,8834		3,350	0,9648	
2,175	0,8863		3,375	0,9657	
2,200	0,8892		3,400	0,9666	
2,225	0,8919	0,00105	3,425	0,9674	0,00032
2,250	0,8945		3,450	0,9682	
2,275	0,8971		3,475	0,9690	
2,300	0,8997		3,500	0,9698	
2,325	0,9021	0,00096	3,525	0,9706	0,00029
2,350	0,9045		3,550	0,9713	
2,375	0,9069		3,575	0,9720	
2,400	0,9093		3,600	0,9727	
2,425	0,9113	0,00086	3,625	0,9732	0,00026
2,450	0,9135		3,650	0,9739	
2,475	0,9157		3,675	0,9746	
2,500	0,9179		3,700	0,9753	
2,525	0,9197	0,00078	3,725	0,9758	0,00023
2,550	0,9217		3,750	0,9764	
2,575	0,9237		3,775	0,9770	
2,600	0,9257		3,800	0,9776	
2,625	0,9274	0,00071	3,825	0,9780	0,00022
2,650	0,9292		3,850	0,9786	
2,675	0,9310		3,875	0,9792	
2,700	0,9328		3,900	0,9798	
2,725	0,9344	0,00064	3,925	0,9802	
2,750	0,9360		3,950	0,9807	0,00019
2,775	0,9376		3,975	0,9812	
			4,000	0,9817	

Literaturnachweis.

(Wegen weiterer Literatur siehe P. J. **1904.** July. Die frühere Abhandlung über die benutzten Apparate. Desgl. diese Zeitschr. **2.** 333. 1904.)

Sensitometrie. (Hurter und Driffield.)

Photochemische Untersuchungen, J. S. C. I. **1890.**

Photochemische Untersuchungen (eine andre Abhandlung), Photographic Art Journal **1891.** 209, 222 u. 238.

Expositionen für Kontaktbromiddrucke, B. J. **1893.** 606.

Grundregeln beim Vergrößern. B. J. **1894.** 714 u. 724.

Der Spielraum in der Exposition und die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten, B. J. **1893.** 456 u. Jahrb. **1894.** 157.

Ein Normalentwickler, B. J. **39.** 613.

Das latente Bild und seine Entwicklung, P. J. **1898;** desgl. Jahrb. **1899.** 259.

Kontroversen.

P. J. **1890.** Nov. Die Beinflussung des Dichteverhältnisses durch Entwicklung, Chapman Jones, mit Diskussion.

1891. Juli. Einfluß der Entwicklung auf die Gradation, Diskussion.

B. J. **39.** 261. Verhältnis der Gradation, H. T. Channon.

39. 267. Verhältnis der Gradation, Hurter und Driffield.

40. 262. Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Platten, A. Cowan.

1893. 390. Kompensation beim Entwickeln für Veränderung in der Exposition, A. Cowan.

1893. 375. Dichteverhältnisse und Exposition, S. H. Fry.

1893. 456. Einige Punkte in Verbindung mit der Entwicklung, J. Sterry.

1893. 248. Einfluß der Entwicklung auf die Gradation, Hurter und Driffield.

1893. 183, 197 u. 492. Einfluß der Entwicklung auf die Gradation, H. T Channon.

1893. 118. Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Platten, Hurter und Driffield.

1893. 59. 69. 291. Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Platten, G. F. Williams.

1893. 262. Bestimmung der Lichtempfindlichkeit von Platten, A. Cowan.

1893. 390. Die Dichte des photographischen Bildes, H. S. Starnes.

1893. 785. 799. Die Lichtempfindlichkeit von Platten, H. M. Elder.

1893. 642. Empfindlichkeit photographischer Platten, G. W. Hough.

1894. 9. Hurter und Driffields photochemische Untersuchungen, J. Sterry.

1894. 745. Die Entwicklung, A. Watkins.

1894. 789. Kontrolle bei der Entwicklung, B. J. Edwards.

1895. 132. Kontrolle bei der Entwicklung, A. Watkins.

1895. 133. Kontrolle bei der Entwicklung, B. J. Edwards.

P. J. **1903.** 74. Kontrolle bei der Entwicklung, H. W. Bennett.

J. Cam. Club. **6.** 76. Über einige Punkte, die sich auf die Entwicklung beziehen, C. H. Bothamley.

Konferenz des Camera-Clubs.

1893. Die Lichtempfindlichkeit von Platten, Abney. Desgl. Jahrb. **1894.** 36.

Der Einfluß des Lichtes auf photographische Platten, H. M. Elder. Desgl. Jahrb. **1894.** 23.

Ebenso die Diskussion dieser Arbeiten von Hurter und die Erwiderung von Elder und Abney.

Kontroverse über das Belichtungsgesetz.

P. J. **1893.** Nov. Über das Belichtungsgesetz, W. K. Burton.
B. J. **1893.** 475. Über das Gradationsgesetz, W. B. Bolton.
P. J. **1896.** 134. Über das Belichtungsgesetz, Hurter und Driffield.
1896. 97 u. 286. Über das Belichtungsgesetz, W. K. Burton.

Kontroverse über die Bestimmung der Lichtempfindlichkeit.

P. J. **1895.** 208. Bemerkungen zu Hurter und Driffields System der Bestimmung der Lichtempfindlichkeit, Herr und Frau Acworth.
1894/95. 288. Exposition und Entwicklung in ihrem gegenseitigen Verhältnis, J. Sterry.
361. Exposition und Entwicklung in ihrem gegenseitigen Verhältnis, Herr und Frau Acworth.
371. Exposition und Entwicklung in ihrem gegenseitigen Verhältnis, J. Sterry.
372. Exposition und Entwicklung in ihrem gegenseitigen Verhältnis, Hurter und Driffield.
1895/96. 48. Exposition und Entwicklung in ihrem gegenseitigen Verhältnis, Herr und Frau Acworth.
1899. Jan. Bemerkungen über einige neue Abhandlungen über das latente photographische Bild und seine Entwicklung, C. H. Bothamley.

Sensitometrie.

J. M. Eder. (Sämtliche Abhandlungen siehe: Beiträge zur Photochemie, Eder und Valenta, 1904.)
Prinzip des Normalsensitometers, Phot. Corr. **1898.** 456.
Bestimmung der Empfindlichkeit der Trockenplatten, Phot. Corr. **1898.** 654.
Über Sensitometrie der orthochrom. Platten, Phot. Corr. **1899.** 648.
Desgl. Phot. Corr. **1899.** 535 u. 713.
System der Sensitometrie, Wiener Sitzungsber. 1. Teil.
Kritische Bemerkungen über Sensitometrie, Phot. Corr. **1900.** 238. 626. 738. 740.
System der Sensitometrie, 2. Teil, Wien. Sitzungsber. **1900.** Dez.: Jahrb. **1895/96.** 42.
System der Sensitometrie, 3. Teil, Wien. Sitzungsber. **1901.** Juli.
Über Chapman Jones Plattenprüfer, Phot. Corr. **1901.** 430.
Sensitometrie orthochromatischer Platten, Phot. Corr. **1903.** 426.
V. Schumann, Phot. Aufnahme der brechbarsten Strahlen, Wiener Sitzungsber. Bd. (II. Klasse, A Abt. II) A; Jahrb. **1897.** 24. 994; desgl. Jahrb. **1898.** 20.
Empfindlichkeitsmessungen, Phot. Wochenblatt, **1891.** 219; Phot. News, **1891.** 81.
Amylacetatlampe und orthochrom. Gelatineplatten, Phot. Rundschau **21.** 167.
J. Schwarz, Exposition und Entwicklung, Jahrb. **1897.** 220; **1898.** 145; **1899.** 259.
Chapman Jones, Chemie der Negativ-Herstellung, Jahrb. **1898.** 7.
W. de W. Abney, Das ausgeschiedene Silber und Bestimmung der Lichtintensität. P. J. **1889.** Nov.
Orthochrom. Photogr. und Farben-Sensitometer, Jahrb. **1896.** 128.
Einfluß der Dichte der Schicht auf Bild und Empfindlichkeit, Jahrb. **1900.** 302.
Sensitometrie nach Beschluß des 3. Int. Kongresses für angew. Chemie, 1898; Jahrb. **1899.** 37.
A. Schellen, Exposition und Entwicklung, Jahrb. **1899.** 458. Diss. Münster 1898.
Luggin, Bih. Svenska Akad. 23. I N. 6; desgl. 25 I N. 1. **1899**; Zeitschr. phys. Chem. **23.** 517. (1897).
P. Jankó, Sensitometrie, Jahrb. **1898.** 91.
J. Acworth, Rapidität der Platten, Jahrb. **1896.** 192.
Stotz, Plattensensitometrie, Phot. Nachr. **1891.** 161 u. 225.

H. W. Vogel, Über Sensitometer, Jahrb. **1894.** 283.
J. Gaedicke, Penetrationskoeffizient von Trockenplatten für Lichtstrahlen, Jahrb. **1900.** 5.
K. Schwarzschild, Sensitometerregeln, Jahrb. **1900.** 101.
Luther, Nomenklatur photogr. Quantitäten, Jahrb. **1901.** 586. Zeitschr. f. phys. Chem. **43.** 252. (1900).
J. Precht, Bunsen-Roscoes Gesetz und Purkinjes Erscheinung für photogr. Platten, Archiv f. wiss. Phot. **1899.** 57. 149. 187. 277. 311.
Zur Sensitometrie, Archiv f. wiss. Phot. **2.** 99. 169. 270. (1901).
E. Englisch, Über Empfindlichkeitsbestimmungen, Zeitschr. wiss. Phot. **2.** 185. (1903).
C. Camichel, Untersuchungen über Platten, Compt. Rend. **137.** 184. (1903).
J. Sterry, Normalplatten und einige Ursachen scheinbarer Änderung in der Rapidität. P. J. **1895.** 118.

Entwicklung (in Ergänzung der Sensitometrie).

W. K. Burton, Eikonogen als Entwickler in der Praxis, P. J. **1890.** Jan.
C. Glissanti, Einfluß von Beschleunigern auf die Empfindlichkeit von Platten. Bull. Belge. **6.** 20.
C. H. Bothamley, Eine Normalmethode der Entwicklung, P. J. **1890.** April.
A. Watkins, Vergleich einiger Entwickler, P. J. **1900.** April.

Entwicklungsfaktor.

V. C. Driffield, Kontrolle des Entwicklungsfaktors, P. J. **1903.** Jan.
Sheppard und Mees, Über den Entwicklungsfaktor, P. J. **1903.** Febr.
Sheppard und Mees, Über den höchsten, erreichbaren Entwicklungsfaktor, P. J. **1903.** Juli.

Notiz.

Herrn Chapman Jones sind wir dafür zu Dank verpflichtet, daß er einen Fehler in unserer Juli-Abhandlung über die Apparate hervorgehoben hat, in der wir seinen „Opazitätsmesser" als Opazitätswage bezeichnet haben und uns auf die Opazitätswage als einer Verbesserung des „Opazitätsmessers" bezogen haben, eine durchaus irrige Ansicht. Die Bemerkungen im Text und in der Literaturübersicht müssen heißen:

P. J. **1895/96.** 86. Chapman Jones, Eine neue Form zum Messen der Dichten photographischer Platten. (Den Opazitätsmesser).
P. J. **1898/99.** 99. Chapman Jones, Eine Opazitätswage.

(Eingegangen am 9. Dezember 1904.)

Über Chemilumineszenz.

Von M. Trautz und P. Schorigin.

Vorliegende Untersuchung schloß sich an eine zufällige Beobachtung an, die der eine von uns bei der Entwicklung photographischer Platten machte. Wurde eine mit Pyrogallol entwickelte und mit Wasser abgespülte Bromsilbergelatineplatte in gesättigte Alaunlösung getaucht, so leuchtete sie deutlich einige Augenblicke,

bei nochmaligem Eintauchen nicht mehr. Da uns die Untersuchung von Ph. Lenard und M. Wolf[1]) damals noch unbekannt war, so vermuteten wir, daß das Leuchten von der Gerbung der Gelatine abhängig sei, um so mehr, als rohes, mit Ligroin entfettetes und in Wasser aufgeweichtes Leder die Erscheinung ebenfalls zeigte. Andrerseits konnte statt Alaunlösung auch Formaldehyd (ca. 30%ig) verwendet werden. Hierbei leuchten die betreffenden Stoffe (Gelatine oder Leder) nicht während des Eintauchens, sondern erst, wenn sie kurz eingetaucht und dann aus der Lösung heraus an die Luft gebracht werden und auch da nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Das Leuchten dauert dann an, solange die Stoffe noch feucht sind, ist aber so schwach, daß man zuvor 20—25 Minuten im Dunkeln verweilt haben muß zur Anpassung der Augen. Selbstverständlich konnte statt Bromsilbergelatine auch gewöhnliche Gelatine benutzt werden, die z. B. 3—5 Minuten in alkalischer (Na_2CO_3 oder Na_2SO_3) Lösung von Pyrogallol eingeweicht, mit Wasser abgespült, in Formaldehydlösung getaucht und dann frei an der Luft hingelegt wurde. Filtrierpapier zeigte übrigens dieselben Erscheinungen, so daß wir unser Augenmerk auf die Oxydationsvorgänge lenkten und die Vermutung fallen ließen, daß die Gerbung den Lichterscheinungen zugrunde liege. Zunächst wurde die Oxydation von Aldehyden untersucht.

Bei allen folgenden Versuchen wurde als Leitfaden die Annahme benutzt, daß das Leuchten von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig sei.[2]) Die hier obwaltenden Beziehungen sollen in einer bald erscheinenden Arbeit ausführlicher dargetan werden. Im allgemeinen wurde die Geschwindigkeit möglichst groß gemacht, außer, wenn bei maximaler Geschwindigkeit die Flüssigkeiten sich zu rasch ganz dunkel färbten, wodurch sie von ihrem eigenen event. ausgestrahlten Licht zu viel absorbierten. Dieses Prinzip erwies sich in allen Fällen als richtig.

I. Das Leuchten der Aldehyde.

Formaldehyd (in ca. 35%iger wässriger Lösung) leuchtet mit 3%igem Hydroperoxyd schwach, mit 30%igem weit stärker. Hierbei steigt die Temperatur, wodurch die Helligkeit des Lichts gleichfalls

1) Wied. Ann. **34.** 918. 1888. — Eders Photogr. Mitt. 1887. Nr. 344. — Eders Jahrb. f. Phot. 1889. 347; 1891. 289.

2) Trautz, Z. f. El. 1904. 593; auch Zeitschr. f. wiss. Phot. **II.** 217. 1904.

erhöht wird (Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit). Nach Geisow[1]) verläuft diese Reaktion wie folgt:

$$CH_2O + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + H_2.$$

Acetaldehyd, Propionaldehyd und Valeraldehyd leuchten nicht unter diesen Bedingungen.

Stärker leuchtet Formaldehyd bei Oxydation in alkalischer Lösung:

$$2CH_2O + 2NaOH + H_2O_2 = 2HCOONa + 2H_2O + H_2.$$ [2])

In derselben Weise, mit H_2O_2 in alkalischer Lösung oxydiert, leuchten Acetaldehyd, Propionaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Traubenzucker.

Als noch stärkeres Oxydationsmittel diente eine Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser (= sehr konzentriertes alkalisches Hydroperoxyd). Setzt man Formaldehydlösung zu, so leuchtet sie stark, auch Benzaldehyd leuchtet sehr hell und dauernd. Ferner leuchten so Acetaldehyd, Traubenzucker, Vanillin.

Anwendung trockenen Natriumsuperoxyds gibt schon lokale Verbrennungen in der Flüssigkeit, z. B. in $10^0/_0$iger Formaldehydlösung. Acetaldehyd explodiert mit trockenem Natriumsuperoxyd, Benzaldehyd sogar schon in Form von $50^0/_0$iger Emulsion in Wasser.

Erwärmt man ein Gemisch von konzentrierter Natriumchloratlösung mit Formaldehyd, so entweichen erstickende Gase und die Flüssigkeit leuchtet ziemlich hell. Zusatz von VCl_3 verstärkt dieses Leuchten nicht.

Oxydation von Formaldehyd mit Chromsäuremischung verläuft anscheinend ohne Leuchten. Die Lösung färbt sich momentan sehr dunkel durch Chromsalze.

II. Das Leuchten von Phenolen und ihren Derivaten.

Wegen der raschen Oxydation mehrwertiger Phenole an der Luft vermuteten wir, daß hier wohl häufiger Leuchten vorkommen könne, obwohl Radziszewski[3]) mit Pyrogallol, Tannin und Gallussäure niemals ein solches hatte erhalten können.

In der Tat leuchten die drei erwähnten Stoffe schon, wenn man sie mit Hydroperoxyd erwärmt, allerdings schwach.

1) Ber. 1904. I. 515.

2) Blank und Finkenbeiner, Ber. **31.** 2979. 1898.

3) Ann. d. Chem. **203.** 305. 1880. — Ber. **10.** 70. 1877; ibid. **15.** 1493. **16.** 597.

Alkalische Lösungen der drei leuchten schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Gießt man z. B. in einen Kolben ein Gemisch von 2 ccm 10%iger Pyrogallollösung und 5 ccm 10%iger Kaliumkarbonatlösung, so beginnt alsbald die Oberfläche der Flüssigkeit zu leuchten. Sie selbst bleibt dunkel. Entleert man den Kolben, so leuchtet er vollständig infolge von Oxydation der an den Wänden gebliebenen Flüssigkeit.

Mit Hydroperoxyd (30%) in alkalischer Lösung (als Alkali kann oft Na_2SO_3 angewendet werden) leuchten auch andere Phenole: Brenzkatechin, Eikonogen, auch Metol (dieses erst 10—15 Minuten nach dem Zusatz des Hydroperoxyds).[1]) α- und β-Naphtol, wie auch β-Oxynaphtoësäure leuchten nur beim Zufügen ihrer alkalischen Lösungen zu warmer „Lösung“ von Natriumsuperoxyd in Wasser.

Ohne Gegenwart von Sauerstoff (als atmosphärischem Sauerstoff oder aus Superoxyden stammendem) trat Leuchten nie auf.

III. Das Leuchten bei gemeinsamer Oxydation von Aldehyden und Phenolen.

Ein Gemisch von Pyrogallol, Formaldehyd und Alkali in wässriger Lösung leuchtet an der Luft stundenlang auf der Oberfläche. Schüttelt man um, so leuchtet die Flüssigkeit durch und durch, jedoch nur kurze Zeit; das Leuchten bleibt dauernd nur auf der Oberfläche. Anwendung von Sauerstoff statt Luft gibt helleres Leuchten. Anstatt Pyrogallol leuchten auch Tannin und Gallussäure.

Verwendet man Hydroperoxydlösungen als Oxydationsmittel, so werden die Erscheinungen noch weit heller.

Fügt man 5 ccm 0,001 %ige Pyrogallollösung (die 0,00005 g Pyrogallol enthält) zu einer Mischung von ca. 10 ccm 20%iger Natriumkarbonatlösung und 20 ccm 3%iger Hydroperoxydlösung, so beobachtet man, falls die Augen (durch 20—25 Minuten währendes Verweilen im Dunkeln) empfindlich genug sind, beim Zusammengießen ein sehr schwaches, aber deutliches Leuchten. Man sieht, die Mischung von Phenol und Aldehyd leuchtet weit stärker, als die Komponenten. Bei größeren Konzentrationen ist natürlich das Leuchten noch weit heller, glänzend bei folgendem Verhältnis:

10 ccm 10%ige Pyrogallollösung,
20 ccm 40%ige Kaliumkarbonatlösung,
10 ccm ca. 35%ige Formaldehydlösung.

1) (Metol ist $\left(C_6H_4{}^{OH}_{NHCH_3}\right)_2 \cdot H_2SO_4$)

Hierzu fügt man 20—30 ccm 30 %iges Hydroperoxyd (alle Stoffe gelöst in Wasser).[1]) Läßt man die Reaktion in einem weithalsigen Kolben mit Rückflußkühler vor sich gehen, so dauert das glühend rötliche Leuchten ziemlich lange. Anwendung weniger konzentrierter Lösungen gibt schwächeres Leuchten (Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit), doch ist es noch immer stark bei folgenden Verhältnissen:

10 ccm 5 %ige Pyrogallollösung,
10 ccm 35 %iges Formalin,
5 ccm 40 %ige Kaliumkarbonatlösung,
30 ccm 3 %iges Hydroperoxyd.

Während Oxydation von alkalischem Pyrogallol ohne Aldehydzusatz ganz dunkel gefärbte Lösungen gibt, sind sie bei Aldehydzusatz farblos.

Anstatt Formaldehyd kann man mit fast demselben Erfolg Acetaldehyd nehmen. Weniger verstärkt wird der Effekt durch Paraldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd.

Anstatt Pyrogallol kann man mit fast demselben Erfolg Gallussäure benutzen oder Tannin; Phloroglucin leuchtet schwächer (auch in Gegenwart von Na_2SO_3). Nimmt man in dem oben angeführten Versuch statt 0,00005 g Pyrogallol 0,002 g Tannin, so ist auch eben noch ein Leuchten wahrzunehmen. Diese Prüfung auf Tannin ist also nicht so „empfindlich", wie die auf Pyrogallol.

In alkalischen Lösungen mit Formaldehyd und Hydroperoxyd behandelt, leuchten auch Brenzkatechin, Hydrochinon und Resorcin. Fügt man zu einer Mischung von 5 ccm konz. wässriger Resorcinlösung 10 ccm 10 %ige Natronlauge und 5 ccm ca. 35 %iger Formaldehydlösung 15—20 ccm 3 %iges Hydroperoxyd, so erscheint Licht auf einen Augenblick und verschwindet dann sogleich wieder. Dann steigt die Temperatur des Gemisches und Leuchten tritt wieder auf. Welche Wichtigkeit der Formaldehydzusatz besitzt, zeigt folgender Versuch. Eine alkalische, mit Hydroperoxyd versetzte Lösung von Resorcin bleibt an der Luft fast farblos und leuchtet nicht. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Formaldehyd färbt es sich plötzlich sehr dunkel und beginnt kurz darauf zu leuchten.

Das einfachste einwertige Phenol $C_6H_5 . OH$ leuchtet nicht bei Behandlung seiner alkalischen Lösung mit Formaldehyd und Hydroperoxyd, wohl aber Metol, eines seiner Substitutionsprodukte.

1) Z. f. Elektrochemie 1904. 593. Z. wiss. Phot. II. 217. 1904.

Bei analogen Bedingungen leuchten auch Eikonogen, Traubenzucker und Adurol. Letzteres, $C_6H_3(OH)_2Br$, verhält sich wie Resorcin. Das Leuchten erscheint erst bei Temperatursteigerung.

Die *Konzentration der Phenole* hat den Einfluß, daß, wenn sie zunimmt, auch das Leuchten heller wird. Die Vergleichsversuche wurden im Thermostaten ausgeführt, um den Einfluß der Temperatur auszuschalten.

Wachsende *Konzentration der Aldehyde* steigert bei gleichbleibender Temperatur ebenfalls die Helligkeit des Leuchtens.

Einfluß des Alkalis. Bei Anwendung von Ätzalkalien ist das Leuchten sehr stark, dauert kurze Zeit. Schwächer wirkt Ammoniak. Natrium- oder Kaliumkarbonat gibt fast ebenso helles Licht, was aber viel länger andauert. Mit Bikarbonaten ist das Leuchten schwach.

Brenzkatechin und Hydrochinon fordern Natriumsulfit als Alkali, da ihre Lösungen sich sonst infolge allzu rascher Oxydation zu (undurchsichtig) dunkel färben.

Bei den Versuchen mit Pyrogallol stieg die Lichtintensität mit der Konzentration der Alkalien.

Einfluß des Oxydationsmittels. Bei Abwesenheit von Sauerstoff tritt nie Leuchten auf. Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff wächst seine Intensität mit der Sauerstoffkonzentration, bei der von Hydroperoxyd mit der Konzentration des Hydroperoxyds. Anwendung von Bromwasser oder Ammoniumpersulfat gab schwache Effekte.

Einfluß der Temperatur. Steigerung der Temperatur ist von außerordentlichem Wachstum der Intensität der Leuchterscheinungen begleitet.

Ein Gemisch von Pyrogallol- und Formaldehydlösung leuchtet nur bei Erwärmung auf 50—60° an der Luft. Beim Abkühlen verschwindet das Leuchten und kehrt bei erneutem Erwärmen wieder.

Die *Dauer des Leuchtens* ist um so größer bei ein und derselben Substanz, je schwächer sie leuchtet.

Aus alledem ergibt sich, daß zwischen Leuchtintensität und Reaktionsgeschwindigkeit in der Tat der vermutete Parallelismus besteht.

Es wurde versucht, den Parallelismus messend zu verfolgen. Es wurde dazu die hellste der beobachteten Leuchterscheinungen gewählt, die auf S. 4 erwähnte *Reaktion zwischen Pyrogallol, Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd.* Durch quantitative Untersuchungen, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, wurde fest-

gestellt, daß die Reaktion, was ihre Produkte anlangt, recht annähernd reproduzierbar ist, wegen ihrer hohen Kompliziertheit aber, vor allem wegen der unvermeidlichen Nebenreaktionen, zur kinetischen Untersuchung sich nicht eignet. Die Produkte der Reaktion sind vor allem Ameisensäure, Kohlendioxyd und Sauerstoff, sehr wenig Kohlenoxyd und Spuren von Wasserstoff. Welche Reaktionen vor allem das Licht produzieren, läßt sich auch nicht annähernd sagen, doch kann man die Zahl der Möglichkeiten einschränken. Die Zersetzung des Hydroperoxyds allein kann nicht die Ursache sein, denn das Leuchten ist unvergleichlich viel stärker, als beim einfachen Zerfall von H_2O_2, dauert auch viel länger.

Es finden ferner zweifellos noch die folgenden Reaktionen statt: 1. Zersetzung von K_2CO_3 durch $H.CO_2H$, 2. Entstehung von $KHCO_3$ aus CO_2 und K_2CO_3. Wie Versuche zeigten, sind sie nicht von Leuchten begleitet, wenn sie unabhängig von anderen verlaufen.

Intermediäre Bildung von Kondensationsprodukten von Formaldehyd und Pyrogallol ist zwar möglich, doch entstehen die bis jetzt bekannten Kondensationsprodukte[1]) nur in saurer Lösung, und andererseits ist das für ihre Entstehung günstigste Verhältnis zwischen Formaldehyd und Pyrogallol ein ganz anderes, als das, was die hellste Lichterscheinung gibt.

Caro hat Methylendipyrogallol, $(OH)_3C_6H_2{-}CH_2{-}C_6H_2(OH)_3$, bei Einwirkung von 1 Mol Formaldehyd auf 2 Mol Pyrogallol in stark saurer Lösung dargestellt. Bei Formaldehydüberschuß entsteht das von Kahl erhaltene, in Alkalien unlösliche Produkt, das eine zähe, rötliche Masse darstellt. Beide Produkte leuchten beim Behandeln mit Alkali und Hydroperoxyd schon in der Kälte. Fügt man z. B. zu einem Gemisch aus 5 ccm Formalin, einer Messerspitze Methylendipyrogallol und 10 ccm Hydroperoxyd 10 ccm 20 $^0/_0$ige Natronlauge, so tritt sehr energische Reaktion und starkes Leuchten auf. Wahrscheinlich spalten sich bei diesem Vorgang wieder Pyrogallol und Formaldehyd ab, die dann wie sonst reagieren.

Das Verhältnis zwischen Formaldehyd und Pyrogallol, welches das hellste Licht hervorrufen läßt, ist (5—10):1. Die erwähnten Kondensationsprodukte werden also wohl kaum die Ursache des Leuchtens sein.

---

1) Caro, Ber. **25.** 947. — L. Kahl, Ber. **31.** 343.

Reaktionen, die Ameisensäure, Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd produzieren, haben wir zahlreich beobachtet, ohne Leuchten dabei wahrnehmen zu können.

Intermediäre Bildung und Zerfall von Aldehydsuperoxyden[1]) und damit verbundene Oxydationsbeschleunigungen werden wohl bei der Erklärung dieser Phänomene neben der Möglichkeit von Fluoreszenz Beachtung verdienen.

IV. Das Leuchten bei Oxydation verschiedener anderer Stoffe.

Bei Oxydation mit Hydroperoxyd in alkalischer Lösung leuchten auch:

Äthylalkohol,
Benzil,
o-Kresol,
α-Naphtylamin,
Nitrodioxychinolin,
Chrysen, Anthracen, Karbazol,
Amarin, Lophin.

Ohne Zusatz von Alkali leuchten mit Hydroperoxyd auch:

Anthracen, Karbazol, Chrysen, Lophin.

Mit Natriumsuperoxyd in fester Form leuchten auch solche Stoffe, die mit H_2O_2 allein oder in alkalischer Lösung nicht leuchten:

Amylalkohol (leuchtet erwärmt sehr hell, explodiert leicht), Glyzerin, Mannit, Aceton, Acetessigester, Vanillin, Kaliumxanthogenat, Chinolin.

V. Das Leuchten des Amarins.

Dieser Vorgang ist schon von Radziszewski[2]) untersucht worden. Er nahm an, daß Amarin in Benzaldehyd und Ammoniak zerfalle, während ersterer weiter oxydiert werde zu Benzoesäure. Er führt in seiner Abhandlung nicht an, wie er das Ammoniak nachgewiesen hat. Nach unseren Untersuchungen entsteht es nicht. 5 g Amarin wurden in 100 ccm äthylalkoholischem Natron (kalt gesättigt) gelöst und in einen Thermostaten bei 60° eingetaucht (nach R. liegt die für das Leuchten günstigste Temperatur bei

1) C. Engler, Ber. 33. 1097. 1900.
2) l. c.

60—70°). Durch die Lösung wurde während drei Stunden reiner Sauerstoff durchgeleitet, der nach der Amarinlösung eine Waschflasche mit $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 passierte. Sie zeigte bei der Titration nach Ablauf des Versuchs, der von Leuchten begleitet war, keine Ab nahme des Gehalts.

Auch diese Reaktion erwies sich als nicht geeignet für Messungen, da zu gleicher Zeit noch Benzaldehyd und Alkohol unter Leuchten oxydiert werden.

VI. Das Leuchten der Lösung von Phosphor in Eisessig.

Es schien, daß Phosphorlösungen zu Messungen geeignet sein könnten, falls sie hell genug leuchten. Als bequemstes Lösungsmittel erwies sich Eisessig, da er nicht so flüchtig ist, wie CS_2, $CHCl_3$ etc. Er löst $1\,^1/_2$—2 % gelben Phosphor bei der Erwärmung. Solche Lösungen leuchten an der Luft nur schwach, bloß an der Oberfläche und auch nicht beständig; von Zeit zu Zeit entwichen leuchtende Wirbel und die Flüssigkeit blieb wieder dunkel. Beim Durchleiten von Sauerstoff leuchtete nicht die ganze Flüssigkeit, sondern nur diejenigen Flächen, die mit dem Gase in Berührung kamen.

Filtriert man diese Lösungen durch einen dicken Wattebausch, so zeigen sie keine Spur von Leuchten. Es wird also durch kleine Mengen fester oder flüssiger Stoffe, die in der Flüssigkeit suspendiert sind (Phosphor selbst?), verursacht. Verdünnen mit wenig Wasser macht die Lösung wieder leuchtend, indem sich eine Trübung abscheidet. Fügt man statt Wasser 10 %iges Hydroperoxyd in kleiner Menge zu, so leuchtet die Flüssigkeit sehr hell.

Anhangsweise sei noch bemerkt, daß man keine unreinen Alkalien zu den beschriebenen Versuchen verwenden durfte, da sie mit Hydroperoxyd allein in der Wärme kurze Zeit leuchten. Spuren von Eisen, die die Zersetzung von Hydroperoxyd sehr beschleunigen, sind nicht die Ursache, weil sich bei Verwendung chemisch reinen Ätznatrons (aus Natrium) mit Spuren von Eisensalzen kein Leuchten erhalten ließ. Wahrscheinlich handelt es sich um Oxydation von Spuren organischer Stoffe durch das Hydroperoxyd.

VII. Allgemeine Ergebnisse.

Wahrscheinlich kann man die Mehrzahl, wenn nicht alle organischen Stoffe, die unter ca. 400° oxydierbar sind, unterhalb dieser Temperatur sich unter Leuchten oxydieren lassen. Die Bedingungen dazu scheinen im allgemeinen folgende zu sein:

1. Geeignete Reaktionsgeschwindigkeit. Falls die Reaktionsprodukte nicht allzu dunkel gefärbt sind, ist die Geschwindigkeit möglichst groß zu wählen. Man muß also im allgemeinen in alkalischen Lösungen oxydieren.

2. Heterogene Systeme scheinen es fast ausschließlich zu sein, die Chemilumineszenz zeigen.

Die Zusammensetzung der Stoffe, die oxydiert werden, ist von großer Bedeutung. So sei darauf hingewiesen, daß von den untersuchten Stoffen, die bei der Oxydation leuchteten, die große Mehrzahl mehrere Hydroxylgruppen oder aber die Aldehydgruppe enthielten.

Endlich sei noch erwähnt, daß wir mit Hilfe der Augen allein oder auch mittels phosphoreszierender Stoffe nur ganz begrenzte Gebiete der Strahlung, was Amplitude und Wellenlänge anbetrifft, zu umfassen vermögen, daß also Lumineszenz, wenn sie außerhalb dieser Grenzen auftritt, auch der sorgfältigsten Beobachtung mit den angeführten Mitteln entgehen muß.

Die theoretischen Grundlagen derartiger Untersuchungen über Chemilumineszenz werden binnen kurzem etwas eingehender behandelt werden.

Philos. Abteil. d. Chem. Laboratoriums d. Univ. Freiburg i. B., Dezember 1904.

(Eingegangen am 27. Februar 1905.)

Über eine einfache Art der Zonenfehlerkorrektion.

Von K. Martin-Rathenow.

Mit 2 Figuren.

Schon in Nr. 7, 1904, dieser Zeitschrift konnte ich über ein einfaches Verfahren berichten, die sphärischen Zonen eines gewissen Objektives (Busch-Anastigmat „Omnar") zu beseitigen; die Korrektion geschah in diesem besonderen Falle durch geeignete Glaswahl.

In Ergänzung dessen möchte ich heute auf ein ebenfalls sehr einfaches Verfahren hinweisen, das dazu den Vorteil hat, allgemein — d. h. nicht für jedermann, wohl aber für jede Objektivform — anwendbar zu sein.

Für Objektive mit *positiven* Zonen (im Sinne meiner früheren Definition) besteht dieses Mittel einfach in der Einführung einer stark gekrümmten *sammelnden* Kittfläche von geringem Brechungsunterschiede. Dieses höchst sinnreiche Verfahren rührt von einem früheren Mitarbeiter der Firma Goerz, namens Heimstädt, her und ist in Deutschland unter D. R. P. 135362 geschützt; in der Patentschrift ist auch die Theorie dieses Verfahrens ausführlich dargelegt, weshalb ich mich hier beschränke, auf letztere zu verweisen.

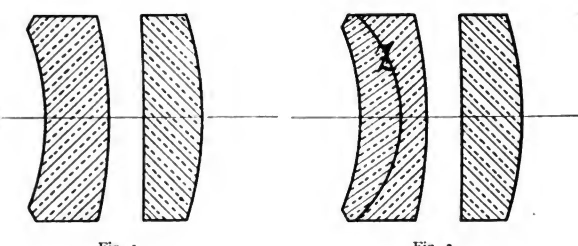


Fig. 1. Fig. 2.

Wenn man bedenkt, daß es auf diese Weise gelingt, die Zonen eines Systems von der Öffnung F/4. 5 spielend leicht auf Null zu bringen, während man früher zu dem gleichen Zwecke die analytische Reihenentwicklung des sphärischen Fehlers, unter Aufwendung einer unendlichen, öden Rechenarbeit benutzte, wird man die geniale Einfachheit jener Methode verstehen.

Da ich letztere seit Jahren bereits kannte, so war es für mich ebenfalls feststehend, daß sich *negative* Zonenfehler, wie sie in meinem Busch-Anastigmaten zutage treten, durch eine entsprechende *zerstreuende* Kittfläche beseitigen lassen würden.

Erst vor einigen Monaten kam ich dazu, die Probe aufs Exempel zu machen; meine Annahme wurde vollauf bestätigt, wie die nachstehenden Daten beweisen.

Hälfte eines Systems nach dem „Omnar"-Typus, Brennweite 210 mm, größte Öffnung, für die sphärische Korrektion erreicht, war, F/11

$$\begin{array}{lll} R_1 = -22{,}36 & & \\ R_2 = -42{,}56 & D_1 = 6{,}15 & n_1 = 1.6031 \\ R_3 = -383{,}35 & \Delta = 3{,}31 & \text{Luft} \\ R_4 = -33{,}64 & D_2 = 5{,}73 & n_2 = 1.4967. \end{array}$$

Zonenfehler — 0,53 mm, d. h. der Mittelzonenstrahl hatte eine um 0,53 mm *längere* Vereinigungsweite als Rand- und Zentralstrahl.

In die Flintlinse wurde nun eine stark gekrümmte, *zerstreuende* Kittfläche von geringer Brechungsdifferenz eingeführt, wodurch sich der Zonenfehler auf — 0,07 mm verringerte.

Brennweite 204,01 mm, Öffnung F/11

$$\begin{array}{lll} R_1 = -22{,}36 & D_1 = 3{,}83 & n_1 = 1{,}6031 \\ R_1' = -13{,}17 & D_1' = 2{,}29 & n_1' = 1{,}6131 \\ R_2 = -42{,}56 & \Delta = 3{,}29 & \text{Luft} \\ R_3 = -383{,}35 & D_2 = 5{,}70 & n_2 = 1{,}4967. \\ R_4 = -32{,}52 & & \end{array}$$

Zonenfehler — 0,07 mm.

(Eingegangen am 15. März 1905.)

Referate.

Physiologische Optik.

H. Pieper. Das elektromotorische Verhalten der Retina bei Eledone moschata. (Arch. f. [Anat. u.] Physiol. 1904. S. 453.)

Da das Wasser in dicken Schichten hauptsächlich die langwelligen Lichtstrahlen des Spektrums absorbiert, während die kurzwelligen fast ungeschwächt hindurchgelassen werden, vermutete P., daß die Wirksamkeit der verschiedenen Farben des Spektrums für die Meertiere eine andere ist als für die Landtiere. Als Kriterium diente der Aktionsstrom der Netzhaut.

Die am Auge eines Cephalopoden (Eledone moschata) vorgenommenen Untersuchungen ergaben, daß die belichtete Retina des Cephalopoden sich gegenüber der Sklera stets elektronegativ verhält, was auch beim Frosch der Fall ist.

Aber ein großer Unterschied des Cephalopodenauges gegenüber dem Froschauge besteht darin, daß das wirksamste Licht Blaugrün mit

einer Wellenlänge von ungefähr 500 $\mu\mu$ ist, während für das Froschauge Gelb, bezw. Gelbgrün den stärksten Reiz bildet.

Auch ein Einfluß der Adaptation läßt sich nachweisen, denn, wenn man das Auge vor dem Versuch im Dunkeln hält, steigt die Empfindlichkeit bis aufs Doppelte. Basler.

C. Baumann. Beiträge zur Physiologie des Sehens III. (Pflügers Arch. 105. S. 614. 1904.)

Befinden sich zwei Farben in der gleichen Entfernung vom Auge, dann können nicht beide zugleich scharf gesehen werden. Sieht man z. B. Blau deutlich, dann muß man den roten Gegenstand verschieben um auch von diesem ein scharfes Bild zu erhalten. Die Abstände von Rot, in denen sich die verschiedenen Farben befinden müssen, um zugleich mit dem Rot deutlich gesehen zu werden, betragen für: Gelb 9, Hellgrün 17, Dunkelgrün 19 und Blau 25 mm. Basler.

W. Trendelenburg. Über das Vorkommen von Sehpurpur im Fledermausauge. (Arch für [Anat. u.] Physiol. Suppl. 1904. S. 228.)

Von dem Gedanken geleitet, daß die Funktion der Netzhautstäbchen an die Anwesenheit des Sehpurpurs geknüpft ist, untersuchte Verf. das Fledermausauge, das bekanntlich auch Stäbchen besitzt, auf diese Substanz. Dabei gelang es ihm — wenigstens bei den beiden Arten: Vesperugo noctula und Vesperugo pipistrellus — entgegen früheren Angaben von Kühne, Sehpurpur nachzuweisen, desgleichen in den Augen der Hausente und des Igels, deren Netzhaut ebenfalls reich an Stäbchen ist.

Die Tatsache, daß im menschlichen Auge an der Ora serrata ein sehpurpurfreier Saum trotz Anwesenheit von Stäbchen besteht, läßt sich nach Verf. leicht dadurch erklären, daß die äußersten Netzhautstäbchen die Fähigkeit der Lichtwahrnehmung verloren haben. Basler.

W. de W. Abney. Berechnung der Farben für ein Farbensensitometer und Beleuchtung dreifarbiger photographischer Diapositive durch Spektralfarben. (Proc. Phys. Soc. 22. April 1904.)

Eine Anwendung der Methoden in des Verf. „Farbenmessung und -mischung", um die Helligkeiten von Farben zu berechnen.

S. E. Sheppard.

Neuere Bücher.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Unter Mitarbeit von S. A. Arrhenius, P. und S. Curie, J. Elster und H. Geitel, K. Hofmann, W. Marckwald, E. Rutherford, F. Soddy, W. Wien und unter besonderer Mitwirkung von H. Becquerel und Sir William Ramsay herausgegeben von Johannes Stark in Göttingen. Bd. I (4 Hefte). gr. 8^0. 464 pag. Leipzig 1904. Hirzel. Preis 15 Mk.

Das elektrische Elementarquantum, das „Elektron", ist innerhalb der letzten zwei Dezennien mehrmals berufen gewesen, der Ausgangspunkt für ungeahnt fruchtbare Arbeitsgebiete im Felde der naturwissenschaftlichen Forschung zu werden; die durch Arrhenius' klassische Arbeiten eingeleiteten Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation und über die Natur der freien elektrolytischen Ionen, die wir als Verbindungen von Elektronen mit Atomen, resp. Atomkomplexen erkannten, haben nicht nur eine fundamentale Umwälzung der chemischen Grundanschauungen zur Folge gehabt, sondern auch die physikalische, die analytische und die medizinische Chemie zu Methoden und Resultaten geführt, deren Vortrefflichkeit wir täglich aufs neue empfinden. Seit einer Reihe von Jahren hat nun die Physik auch die Erforschung der Ionen in Gasen und in Metallen aufgenommen; die von Hertz und von Lenard in grundlegenden Arbeiten angebahnten Untersuchungsergebnisse über die Eigenschaften des in den Kathodenstrahlen uns zugänglichen freien negativen Elektrons gehören ebenso unzweifelhaft zu den bedeutungsvollsten experimentellen Errungenschaften der Physik, wie die durch die Entdeckung des Zeemaneffekts in ein glänzendes Licht gerückten Spekulationen über die Rolle des Elektrons im Bau des Atoms zu den weittragendsten Erkenntnissen auf theoretischem Gebiet zu rechnen sind. Und in jüngster Zeit hat die Entdeckung der radioaktiven Substanzen der Physik und der Chemie ein gemeinsam zu bebauendes Arbeitsfeld erschlossen, dessen Erträge zu dem wertvollsten gehören, was die physikalische Chemie, was überhaupt die exakten Wissenschaften gezeitigt haben: denn die Erscheinungen der Radioaktivität scheinen berufen zu sein, altehrwürdige Anschauungen über Elemente und Atome erheblich zu erschüttern.

Bei der ungeheuren, durch die vorstehenden Ausführungen nur ganz oberflächlich charakterisierten Bedeutung der Elektronik und Radioaktivität für die gesamte Naturerkenntnis wird die Begründung einer Sammelstätte für die Fortschritte auf jenen Gebieten allenthalben aufs freudigste begrüßt werden; wenn man bedenkt, in wieviel physikalischen, chemischen, biologischen etc. Zeitschriften des In- und Auslandes die einschlägigen Arbeiten zerstreut sind, so wird man dem Herausgeber aufrichtigen Dank für die ebenso mühevolle wie nutzbringende Arbeit der Zentralisierung wissen. Der seit einigen Wochen vollständig vorliegende I. Band bringt wertvolle Originalabhandlungen (J. Stark, Gesetz und Konstanten radioaktiver Umwandlung; R. J. Strutt, Radioaktivität von gewissen Mineralien und Mineralwassern; E. Rutherford, Der Unterschied zwischen radioaktiver und chemischer Umwandlung; W. Ramsay, Die Emanation des Radiums, ihre Eigenschaften und Umwandlungen; E. Bose, Zur Kenntnis der Atomenergie, eine Beziehung zwischen kinetischer Theorie und Radioaktivität; W. Wien, Über die Theorie der Röntgenstrahlen; A. Debierne, Über radioaktives Blei, Radiotellur und Polonium; H. Kauffmann, Über Fluoreszenz; F. Giesel, Über das Emanium [Aktinium]); ausführliche Berichte über Spezialgebiete der Elektronik von H. A. Wilson, F. Himstedt, H. Geitel, J. Stark u. a., sowie eine sorgfältig bearbeitete Literaturzusammenstellung

über 1. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten; 2. Optik der Elektronen; 4. Chemische Elektronik; 4. Radioaktivität.

Wir wünschen dem Jahrbuch ein gutes Gedeihen aus verwandtschaftlichem Herzen: denn auch unsere Zeitschrift strebt dem hohen Ziele zu, die Erforschung des Elektrons zu fördern, wie Herr Professor Kayser in dem 1. Hefte dargelegt hat; während der Rahmen unserer Zeitschrift aber vornehmlich die Entstehung und Umwandlung der strahlenden Energie umfaßt, d. h. die photophysikalischen und photochemischen Erscheinungen, die in letzter Instanz gewiß zum Elektron führen, ist des Jahrbuchs Aufgabe die direkte Phänomenologie des Elektrons und seine theoretische Behandlung. So sind beide Heimstätten dem Ziele nach ganz gleich, dem Wege nach verschieden. Karl Schaum.

Bericht über den V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie. Berlin, 2.—8. Juni 1903. Herausgegeben von dem Präsidenten des Kongresses, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Otto N. Witt und dem wissenschaftlichen Sekretär Dr. Georg Pulvermacher. Druck und Kommissionsverlag: Deutscher Verlag. Berlin 1904. 4 Bände. gr. 8°. (255 Bogen.) Ladenpreis: broschiert 60 Mk.

Der vierte Band des stattlichen Werkes enthält u. a. den Bericht über die Verhandlungen der Sektion IX (Photochemie). Wir haben über die Vorträge und Diskussionen dieser Abteilung in Band II, S. 75 referiert. Karl Schaum.

Mitteilungen aus dem Berliner Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker. I. Jahrgang. Heft 2.

Das vorliegende Heft enthält einen Vortrag von K. Mischewski: Über die Dreifarbenphotographie. Karl Schaum.

Hugo Hinterberger. V. Jahresbericht über die Tätigkeit des Spezialateliers für wissenschaftliche Photographie von Hugo Hinterberger in Wien; 37 S. mit 16 Autotypien und 2 Strichreproduktionen im Text. Kommissionsverlag: Kosmos, Stuttgart. Preis 1,50 Mk.

Enthält: Eine Rundfrage betreffs Gründung einer Zeitschrift „Die photographische Kunst im Dienste der Wissenschaft“, ferner Mitteilungen über „Eine photographische Einrichtung“, von L. Hecke (Wien); „Ein einheimisches Insekt als Schädling in der Photographie“, von H. Hinterberger; sodann einen Bericht über die im Jahre 1904 ausgeführten photographischen Arbeiten u. a. Karl Schaum.

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften; von Otto Lueger. 2. Aufl. Prospekt der Deutschen Verlagsanstalt, Stuttgart (mit Probeseite und Abbildungen).

Agfa-Blitzlicht. Agfa- und Isolar-Diapositivplatten. Prospekte der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, enthalten ein Gutachten des Prof. Schmidt (Karlsruhe) über die Diapositivplatten.

Photo-Sport, Moderne Monatshefte für Freunde der Kamerakunst, mit einer Kunstbeilage und dem Rezeptenschatz; herausgegeben von Langen & Comp., Wien III.

Ed. Liesegang, Düsseldorf. Projektions-Vorträge, Heft 71. „Die Wettervorhersage; Vortrag zu einer Reihe von 57 Lichtbildern mit 26 Abbildungen im Text und einer Kartenbeilage; von P. Polis, Direktor des Meteorologischen Observatoriums zu Aachen.“

Wir hatten bereits kürzlich Gelegenheit, auf die verdienstvolle Sammlung von Projektions-Vorträgen hinzuweisen, welche Ed. Liesegang veranstaltet hat. Bisher sind ca. 270 Lichtbilder-Serien aus den verschiedensten Gebieten von Kunst und Wissenschaft erschienen, zu denen namhafte Gelehrte und Künstler den Begleittext geschrieben haben. Die Leihgebühr für die zum Teil kolorierten Diapositive zum vorliegenden Vortrag beträgt 10 Mk. pro Abend. Wenn es auch nicht unsere Sache ist, auf den Inhalt des Polisschen Vortrags einzugehen, so möchten wir doch nicht versäumen, jedem Interessenten die Lektüre der ausgezeichneten Darstellung zu empfehlen.

Olof Linders, Die Formelzeichen. — Die für Technik und Praxis wichtigsten physikalischen Größen in systematischer Darstellung. — Prospekt der Verlagsbuchhandlung von Jäh & Schunke.

Sonnenstandsmesser von Prof. Willig. Prospekt von Ackermanns Verlag in Weinheim (Baden).

Wüllners Lehrbuch der Experimentalphysik in 4 Bd. V. Aufl. wird laut Mitteilung des Verlags von B. G. Teubner von jetzt ab statt zu 56 (bezw. geb. M. 64.—) zu 28 (bezw. M. 34.—), im Umtausch gegen eine frühere Auflage zu M. 20.— (geheftet) abgegeben.

Natur-Urkunden über unsere heimische Tierwelt. Eine Anregung von Dr. L. Heck, Direktor des Zoologischen Gartens in Berlin. Preisausschreiben von R. Voigtländers Verlag in Leipzig. Der Zweck des Wettbewerbes ist, von den in Europa in Freiheit lebenden Tieren eine größere Zahl photographischer Bilder zu erhalten, die zur wissenschaftlichen Erforschung des Tierlebens geeignet und von urkundlichem Wert sein sollen. — Ausgesetzt sind 19 Preise zwischen M. 50—1000. Einlieferungstermin 1. V. 1906.

Dr. H. Geissler Nachfolger, Franz Müller in Bonn hat seinen 506 Seiten starken, mit zahlreichen Abbildungen und ausführlichem Inhaltsverzeichnis versehenen Katalog in 9. Auflage erscheinen lassen.

Agfa-Photo-Handbuch. 120 Seiten M. —.30. Prospekt der A. G. f. Anilin-Industrie.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 4.

Die „Theorie Thieles über die Struktur der Banden", geprüft an der dritten Kohlebande.

Von Jos. Leinen.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Bonn 1905.)

Nach der Theorie Thieles[1]) über die Struktur der Banden soll der Abstand der Linien einer Serie nur bis zu einem gewissen Maximum wachsen und dann wieder abnehmen. Er geht nämlich[2]) von der Annahme aus, daß alle Linienserien sich darstellen lassen durch die Gleichung

$$\lambda = f[(n + c)^2],$$

wo n die ganzen Zahlen durchläuft und c die Phase der Serie genannt wird und konstant sein soll. n soll sowohl positive wie negative Werte annehmen können, d. h. jede Linienserie besteht in Wahrheit aus zwei Zweigen, einem positiven und einem negativen. λ muß nach dem Ausdruck ein Maximum und Minimum haben, oder jede Serie einen „Kopf" und einen „Schwanz", in welchem die beiden Zweige zusammenlaufen. Als einfachsten brauchbaren Ausdruck für $f(n + c)$ findet er

$$\lambda = \frac{p_0 + p_1 (n + c)^2 + \cdots p_r (n + c)^{2r}}{q + q_1 (n + c)^2 + \cdots q_r (n + c)^2{}_r} \,.$$

Für die zahlenmäßige Berechnung wird jedoch eine andere Formel benutzt.

Diese Theorie hat schon einige teilweise Bestätigungen gefunden. Zunächst haben Kayser und Runge[3]) bei einer der Cyanbanden

1) T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journ. 6. 65—76. 1897; Resolution into series of the third band of the carbon band-spectrum. Astrophys. Journ. 8. 1—27. 1898.

2) Nach Kaysers Handb. d. Sp. Bd. II. 483.

3) Kayser und Runge, Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Kohlebanden. Abhdlg. Berlin. Akad. 1889.

eine Serie bis zur 168. Linie verfolgen können. Hier hatte die Zunahme des Linienabstandes bereits aufgehört, es schien sogar, als sei eine Abnahme vorhanden. Dann gelang es King[1]) durch Überexponieren derselben Banden die Schwänze der Serien zu finden. Endlich ist noch eine Arbeit von Jungbluth[2]) zu erwähnen, der die Untersuchungen Kings bestätigt.

Es schien aber möglich, Thieles Theorie auch noch auf andere Weise zu prüfen. Kayser und Runge fanden bei ihren Untersuchungen „Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Kohlebanden", daß eine bei 5165 beginnende Bande, welche sie als dritte Kohlebande bezeichnen, eine besonders interessante Struktur zeigt.

Auf diese Bande nun hat Thiele[3]) seine Theorie angewandt und die Lage der sich danach ergebenden Linien berechnet. Dabei zeigte sich, daß bei Kayser und Runge die angewandte Dispersion noch zu gering war, auch die Genauigkeit der Messungen nicht ausreichte, so daß vielfach an Stelle von zwei bis vier berechneten Linien nur eine gemessen war. Es schien daher lohnend, diese Bande mit der größten erreichbaren Dispersion aufzunehmen und zu sehen, wie weit sich die Thielesche Berechnung dann bestätigen lasse, welche Aufgabe Herr Professor Dr. Kayser in liebenswürdiger Weise mir übertrug.

Versuchsanordnung.

Die photographischen Aufnahmen wurden an einem Rowlandschen Konkavgitter, das 20000 Linien pro Inch und 6,5 m Radius hat, *in der zweiten Ordnung* gemacht. Als Lichtquelle diente die elektrische Bogenlampe, die ich in einer Atmosphäre von Kohlensäure brennen ließ.

Nach einer Exposition von einer Stunde hatte ich eine ziemlich gut ausexponierte Platte. Wesentlich bessere Aufnahmen habe ich nicht erzielen können. Bei längerer Expositionszeit wurde der kontinuierliche Grund zu dunkel.

Als Vergleichsspektrum photographierte ich auf eine Hälfte der Platten das Eisenspektrum und zwar benutzte ich als Normalen

1) A. S. King, Some new peculiarities in the structure of the cyanogen bands. Astrophys. Journ. **XIV.** 323—330. Deutsch: Annalen d. Phys. 4. Folge. **7.** 1902. 791—800.

2) Franz Jungbluth, Inaug.-Dissert. Bonn S.-S. 1904.

3) T. N. Thiele, Resolution into series. Astrophys. Journ. **8.** 1—27. 1898.

Eisenlinien aus der dritten Ordnung nach den Messungen von Kayser.[1]) Denn die Eisenlinien der zweiten Ordnung zwischen 5165 und 4740, also die im grünen Teil des Spektrums, waren nur sehr schwer zu photographieren und deren verhältnismäßig wenige, wogegen die hierhin fallenden zahlreichen Linien der dritten Ordnung zwischen 3445 und 3160 nach drei bis fünf Minuten genügend stark auf der Platte auftraten.

Die entsprechenden Wellenlängen für die zweite Ordnung rechnete ich um nach der Gleichung

$$\lambda_2 = \frac{3}{2} \lambda_3.$$

Wenn auch dieses Verfahren nicht ganz einwandfrei ist, so sind eventuelle Fehler bei meinen Messungen doch von keiner Bedeutung, da es weniger auf absolute als auf relative Genauigkeit ankam.

Messungen und Serien.

λ	Serien	λ	Serien
I. Kante. 5165,473	$\beta+$,	5158,877	$\beta+$,
296	$\alpha+$, $\alpha-$, $\beta-$,	743	$\alpha+$,
142	$\alpha+$, $\beta+$,	57,964	$\beta-$,
64,994	$\alpha-$,	835	$\alpha-$,
904	$\delta+$,	56,897	$\beta+$,
738	$\alpha-$, $\beta-$,	770	$\alpha+$,
605	$\delta-$, $\varepsilon+$,	296	$\delta-$,
448	$\alpha-$, $\beta+$,	113	?
049	$\alpha+$, $\beta-$,	55,859	$\beta-$,
63,786	$\gamma-$,	740	$\alpha-$,
642	$\alpha-$,	420	?
396	$\beta+$,	204	$\delta+$,
278	$\delta-$, $\varepsilon+$,	54,657	$\beta+$,
120	$\alpha+$,	537	$\alpha+$,
62,743	$\beta-$,	53,963	$\delta-$,
582	$\alpha-$,	503	$\beta-$,
060	$\beta+$,	380	$\alpha-$,
61,914	$\alpha+$,	155	$\varepsilon+$,
400	$\beta-$,	52,714	$\delta+$,
264	$\alpha-$,	156	$\beta+$,
60,953	$\delta+$?, $\varepsilon+$?,	051	$\alpha+$,
600	$\beta+$,	51,713	$\varepsilon-$,
464	$\alpha+$,	384	$\delta-$,
59,871	$\beta-$,	50,885	$\beta-$,
682	$\alpha-$,	769	$\alpha-$,

1) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Annalen d. Phys. **III.** 4. Folge.

λ	Serien	λ	Serien
5150,356	$\varepsilon +$,	5130,791	$\varepsilon -$,
49,990	$\delta +$,	628	$\delta -$,
536	$\gamma +$,	477	$\gamma -$,
418	$\beta +$,	29,906	$\beta -$,
300	$\alpha +$,	801	$\alpha -$,
48,819	$\varepsilon -$,	II. Kante. 579	ϑ_2,
533	$\delta -$,	432	ϑ_2,
133	$\gamma -$,	326	ϑ_1,
024	$\beta -$,	170	ϑ_1,
47,908	$\alpha -$,	076	ϑ_2,
329	$\varepsilon +$,	28,833	ϑ_1,
018	$\delta +$,	696	$\varepsilon +$, ϑ_2,
46,667	$\gamma +$,	517	$\delta +$, ϑ_1,
416	$\beta +$,	369	$\gamma +$,
302	$\alpha +$,	265	ζ?
45,687	$\varepsilon -$,	132	ϑ_2,
443	$\delta -$,	27,968	ϑ_1,
131	$\gamma -$,	591	ϑ_2,[1]
44,900	$\beta -$,	437	ϑ_1,
790	$\alpha -$,	213	ζ?
071	$\varepsilon +$,	052	ϑ_2,
43,803	$\delta +$,	26,913	ϑ_1,
544	$\gamma +$,	476	$\varepsilon -$, ϑ_2,
156	$\beta +$,	321	$\delta -$, ϑ_1,
051	$\alpha +$,	184	$\gamma -$,
42,317	$\varepsilon -$,	25,861	ϑ_2,
104	$\delta -$,	701	ϑ_1,
41,858	$\gamma -$,	468	$\alpha -$, $\beta -$,
519	$\beta -$,	142	ϑ_2,
415	$\alpha -$,	24,992	ϑ_1,
40,593	$\varepsilon +$,	410	ϑ_2,
355	$\delta +$,	260	$\varepsilon +$, ϑ_1,
159	$\gamma +$,	090	$\delta +$,
39,663	$\beta +$,	002	$\gamma +$,
540	$\alpha +$,	23,513	ϑ_2,
38,718	$\varepsilon -$,	385	ϑ_1,
521	$\delta -$,	049	$\alpha +$, $\beta +$,
320	$\gamma -$,	22,671	ϑ_2,
37,898	$\beta -$,	518	ϑ_1,
790	$\alpha -$,	21,914	$\varepsilon -$,
36,861	$\varepsilon +$,	760	$\delta -$, ϑ_2,
650	$\delta +$,	652	$\gamma -$,
475	$\gamma +$,	603	ϑ_1,
35,899	$\beta +$,	20,924	$\beta -$,
791	$\alpha +$,	857	$\alpha -$,
34,877	$\varepsilon -$,	685	ϑ_2,
692	$\delta -$,	548	ϑ_1,
522	$\gamma -$,	19,596	$\varepsilon +$, ϑ_2,
021	$\beta -$,	417	$\delta +$, ϑ_1,
33,927	$\alpha -$,	371	$\gamma +$,
32,908	$\varepsilon +$,	068	ζ?
705	$\delta +$,	18,382	$\beta +$,
566	$\gamma +$,	304	$\alpha +$, ϑ_2,
31,903	$\beta +$,	172	ϑ_1,
797	$\alpha +$,	17,115	$\varepsilon -$, ϑ_2,

1) Hier fehlen die Serien $\alpha +$, $\beta +$.

λ	Serien	λ	Serien
5116,973	$\delta-$, ϑ_1,	5099,799	ζ_3,
880	$\gamma-$,	607	ζ_2,
080	$\beta-$, ϑ_2,	408	ζ_1,
003	$\alpha-$, ϑ_1,	98,524	$\varepsilon+$,
15,223	ζ?	363	$\gamma+$, $\delta+$,
14,681	$\varepsilon+$,	047	ϑ_2,
506	$\delta+$, ϑ_2,	97,925	ϑ_1, ζ_3,
446	$\gamma+$, ϑ_1,	675	ζ_2,
13,430	$\beta+$, ϑ_2,	523	ζ_1,
318	$\alpha+$, ϑ_1,	058	$\beta+$,
12,079	$\varepsilon-$,	96,976	$\alpha+$,
11,935	$\delta-$,	197	ϑ_2,
859	$\gamma-$,	103	ϑ_1,
581	ϑ_2,	95,839	ζ_3,
448	ϑ_1,	671	ζ_2,
10,970	$\beta-$,	545	$\varepsilon-$, ζ_1,
923	$\alpha-$,	397	$\gamma-$, $\delta-$,
410	ϑ_2,	94,309	$\beta-$,
247	ϑ_1,	245	$\alpha-$,
09,996	ζ?	036	ϑ_2,
865	ζ?	93,898	ϑ_1, ζ_3,
532	$\varepsilon+$,	645	ζ_2,
348	$\gamma+$, $\delta+$,	535	ζ_1,
08,684	ϑ_2,	92,679	$\varepsilon+$,
569	ϑ_1,	527	$\gamma+$, $\delta+$,
416	ζ?	089	ϑ_2,
211	$\beta+$,	000	ϑ_1,
114	$\alpha+$,	91,675	ζ_3,
07,884	ζ?	516	ζ_2,
712	ζ?	361	ζ_1,
166	ϑ_2,	142	$\beta+$,
050	ϑ_1,	060	$\alpha+$,
06,783	$\varepsilon-$,	89,790	ϑ_2,
688	$\delta-$,	682	ϑ_1,
610	$\gamma-$,	575	$\varepsilon-$, ζ_3,
05,645	$\beta-$,	429	$\gamma-$, $\delta-$, ζ_2, ζ_1,
583	$\alpha-$,	88,661	
373	ϑ_2,	286	$\beta-$,
256	ϑ_1, ζ_3,	229	$\alpha-$,
081	ζ_2,	87,741	ϑ_2,
04,821	ζ_1,	638	ϑ_1,
142	$\varepsilon+$,	446	
03,972	$\gamma+$, $\delta+$,	289	ζ_3,
733	ϑ_2,	129	ζ_2,
601	ϑ_1, ζ_3,	023	ζ_1,
302	ζ_2,	86,605	$\varepsilon+$,
081	ζ_1,	462	$\gamma+$, $\delta+$,
02,748	$\beta+$,	85,340	ϑ_2,
658	$\alpha+$,	215	ϑ_1,
01,814	ϑ_2,	028	$\beta+$, ζ_3,
713	ϑ_1, ζ_3,	84,913	$\alpha+$, ζ_2, ζ_1,
485	ζ_2,	83,393	$\varepsilon-$,
294	$\varepsilon-$, ζ_1,	239	$\gamma-$, $\delta-$, ϑ_2,
134	$\delta-$,	057	ϑ_1,
095	$\gamma-$,	82,659	ζ_3,
00,181	$\beta-$, ϑ_2,	492	ζ_2,
095	$\alpha-$, ϑ_1	410	ζ_1,

λ	Serien	λ	Serien
5082,038	$\beta-$,	5059,002	ζ_1, ζ_2,
81,984	$\alpha-$,	58,135	$\alpha+$, $\beta+$,
80,629	ϑ_2,	56,917	ϑ_1, ϑ_2,
530	ϑ_1,	417	$\varepsilon-$,
304	$\varepsilon+$, ζ_3,	327	$\gamma-$, $\delta-$,
168	$\gamma+$, $\delta+$, ζ_2, ζ_1,	144	ζ_3,
78,628	$\beta+$,	023	ζ_2,
554	$\alpha+$,	55,931	ζ_1,
371	ϑ_2,	54,827	$\alpha-$, $\beta-$,
276	ϑ_1,	53,708	ϑ_1, ϑ_2,
77,812	ζ_3,	272	ζ_3,
650	ζ_2,	136	ζ_1, ζ_2,
596	ζ_1,	52,947	$\varepsilon+$,
76,979	$\varepsilon-$,	823	$\gamma+$, $\delta+$,
829	$\gamma-$, $\delta-$,	51,108	ϑ_2,
75,587	$\beta-$, ϑ_2,	011	ϑ_1,
507	$\alpha-$, ϑ_1,	50,922	$\alpha+$, $\beta+$,
340	ζ_3,	008	ζ_3,
187	ζ_2,	49,875	ζ_1, ζ_2,
117	ζ_1,	747	
73,779	$\varepsilon+$,	612	
655	$\gamma+$, $\delta+$	48,727	
319	ϑ_2,	564	
228	ϑ_1,	388	
72,741	ζ_3,	47,899	
603	ζ_2,	745	ϑ_1, ϑ_2,
544	ζ_1,	513	$\alpha-$, $\beta-$,
054	$\beta+$,	258	ζ_3,
71,971	$\alpha+$,	119	ζ_1, ζ_2,
70,534	ϑ_2,	45,517	$\varepsilon+$,
480	ϑ_1,	468	$\gamma+$, $\delta+$,
359	$\varepsilon-$,	087	ϑ_2,
210	$\gamma-$, $\delta-$, ζ_3,	44,994	ϑ_1,
69,990	ζ_1, ζ_2,	025	ζ_3,
68,833	$\alpha-$, $\beta-$,	43,897	ζ_1, ζ_2,
018	ϑ_1, ϑ_2,	538	$\beta+$,
67,816	ζ_3,	492	$\alpha+$,
681	ζ_1, ζ_2,	41,570	$\gamma-$, $\delta-$, $\varepsilon-$, ϑ_1, ϑ_2,
057	$\varepsilon+$,	007	ζ_3,
66,932	$\gamma+$, $\delta+$,	40,890	ζ_1, ζ_2,
65,274	$\beta+$, ϑ_2,	670	
233	$\alpha+$, ϑ_1,	39,988	$\alpha-$, $\beta-$,
64,764	ζ_3,	38,759	ϑ_2,
613	ζ_1, ζ_2,	700	ϑ_1,
63,492	$\varepsilon-$,	37,985	$\varepsilon+$,
372	$\gamma-$, $\delta-$,	899	$\gamma+$, $\delta+$,
62,653	ϑ_2,	676	ζ_3,
596	ϑ_1,	522	ζ_1, ζ_2,
61,973	$\beta-$,	35,912	$\beta+$,
910	$\alpha-$,	855	$\alpha+$,
698	ζ_3,	285	ϑ_2,
617	ζ_1, ζ_2,	206	ϑ_1,
60,106	$\varepsilon+$,	34,543	ζ_3,
59,984	$\gamma+$, $\delta+$,	396	ζ_1, ζ_2,
586	ϑ_1, ϑ_2,	33,961	$\varepsilon-$,
426		838	$\gamma-$, $\delta-$,
115	ζ_3,	743	

λ	Serien	λ	Serien
5032,269	$\alpha-$, $\beta-$, ϑ_1, ϑ_2,	4991,624	ζ_3,
31,077	ζ_3,	537	ζ_1, ζ_2,
30,953	ζ_1, ζ_2,	90,736	$\alpha-$, $\beta-$,
202	$\varepsilon+$,	88,379	$\varepsilon+$,
115	$\gamma+$, $\delta+$,	322	$\gamma+$, $\delta+$,
28 619	ϑ_1, ϑ_2,	87,572	ζ_3,
014	$\alpha+$, $\beta+$, ζ_3,	466	ζ_1, ζ_2,
27,763	ζ_1, ζ_2,	86,758	
26,075	$\varepsilon-$,	000	$\alpha+$, $\beta+$,
25,978	$\gamma-$, $\delta-$,	83,728	$\varepsilon-$, ζ_3,
579	ϑ_1, ϑ_2,	675	$\beta+$, $\delta+$, ζ_1, ζ_2,
24,339	$\alpha-$, $\beta-$, ζ_3,	81,905	$\alpha-$, $\beta-$,
206	ζ_1, ζ_2,	79,406	$\gamma+$, $\delta+$, $\varepsilon+$, ζ_1, ζ_2, ζ_3,
22,234	$\varepsilon+$,	77,075	$\alpha+$, $\beta+$,
137	$\gamma+$, $\delta+$,	75,865	ζ_3,
21,852	ϑ_1, ϑ_2,	768	ζ_1, ζ_2,
023	ζ_3,	74,736	$\varepsilon-$,
20,903	ζ_1, ζ_2,	648	$\gamma-$, $\delta-$,
002	$\alpha+$, $\beta+$,	72,865	$\alpha-$, $\beta-$,
18,656	ϑ_1, ϑ_2,	71,691	ζ_3,
17,997	$\varepsilon-$,	614	ζ_1, ζ_2,
893	$\gamma-$, $\delta-$,	70,377	$\varepsilon+$,
353	ζ_3,	320	$\gamma+$, $\delta+$,
227	ζ_1, ζ_2,	67,953	$\alpha+$, $\beta+$,
16,219	$\alpha-$, $\beta-$,	657	ζ_3,
14,932	ϑ_1, ϑ_2,	588	ζ_1, ζ_2,
072	$\varepsilon+$,	65,545	$\varepsilon-$,
13,976	$\gamma+$, $\delta+$, ζ_3,	475	$\gamma-$, $\delta-$,
888	ζ_1, ζ_2,	63,703	$\alpha-$, $\beta-$,
11,770	$\alpha+$, $\beta+$, ϑ_1, ϑ_2,	235	ζ_3,
10,192	ζ_3,	113	ζ_1, ζ_2,
066	ζ_1, ζ_2,	61,053	$\gamma+$, $\delta+$, $\varepsilon+$,
09,730	$\varepsilon+$,	59,169	ζ_1, ζ_2, ζ_3,
632	$\gamma-$, $\delta-$,	58,710	$\alpha+$, $\beta+$,
07,974	$\alpha-$, $\beta-$, ϑ_1, ϑ_2,	57,810	
06,691	ζ_3,	510	
602	ζ_1, ζ_2,	56,241	$\varepsilon-$,
399		180	$\gamma-$, $\delta-$,
05,690	$\varepsilon+$,	54,842	ζ_3,
607	$\gamma+$, $\delta+$,	750	ζ_1, ζ_2,
04,441	ϑ_1, ϑ_2,	378	$\alpha-$, $\beta-$,
03,358	$\alpha+$, $\beta+$,	51,676	$\varepsilon+$,
02,835	ζ_3,	622	$\gamma+$, $\delta+$,
740	ζ_1, ζ_2,	50,822	ζ_1, ζ_1, ζ_3,
01,253	$\varepsilon-$,	49,263	$\alpha+$, $\beta+$,
159	$\gamma-$, $\delta-$,	46,640	$\varepsilon-$,
00,391	ϑ_1, ϑ_2,	577	$\gamma-$, $\delta-$,
4999,407	$\alpha-$, $\beta-$,	295	ζ_3,
165	ζ_3,	187	ζ_1, ζ_2,
145	ζ_1, ζ_2,	44,885	$\alpha-$, $\beta-$,
97,057	$\gamma+$, $\delta+$, $\varepsilon+$, ϑ_1, ϑ_2,	42,069	$\gamma+$, $\delta+$, $\varepsilon+$, ζ_1, ζ_2, ζ_3,
95,265	ζ_3,	39,880	$\alpha+$, $\beta+$,
182	ζ_1, ζ_2,	37,476	ζ_1, ζ_2, ζ_3,
94,760	$\alpha+$, $\beta+$,	36,958	$\varepsilon-$,
93,488		903	$\gamma-$, $\gamma-$,
92,592	$\varepsilon-$,	35,244	$\alpha-$, $\beta-$,
497	$\gamma-$, $\delta-$,	34,282	

λ	Serien	λ	Serien
4933,358	$\zeta_3,$	4858,689	$\alpha+, \beta+,$
296	$\zeta_1, \zeta_2,$	57,713	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
32,278	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$	54,103	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
30,332	$\alpha+, \beta+,$	53,656	$\alpha-, \beta-,$
28,550	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	52,400	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
324		48,997	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
27,080	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$	47,886	$\alpha+, \beta+,$
25,496	$\alpha-, \beta-,$	736	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
24,319	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	43,180	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
22,373	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$	42,577	$\alpha-, \beta-,$
20,121	$\alpha+, \beta+,$	300	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
19,498	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	38,012	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
17,107	$\varepsilon-,$	37,623	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
048	$\gamma-, \delta-,$	300	$\alpha+, \beta+,$
15,539	$\alpha-, \beta-,$	32,135	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
241	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	27,395	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
12,295	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$	26,905	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
10,301	$\alpha+, \beta+,$	23,705	
187	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	21,782	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
06,925	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$	20,964	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
05,913	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	17,106	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
548	$\alpha-, \beta-,$	15,697	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
02,035	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$	11,536	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
01,997	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	09,679	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
00,172	$\alpha+, \beta+,$	06,760	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
4896,612	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	04,392	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
95,321	$\alpha-, \beta-,$	01,118	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
93,729		4798,668	
91,722	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	333	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
90,973		96,265	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
89,828	$\alpha+, \beta+,$	93,001	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
87,060	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	90,650	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
86,216	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$	86,915	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
85,078	$\alpha-, \beta-,$	85,710	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
81,862	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	81,509	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
247	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$	80,098	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
79,559	$\alpha+, \beta+,$	75,326	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
77,402	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	69,932	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$
75,613	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$	64,498	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$?
74,681	$\alpha-, \beta-,$	63,742	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
72,361	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	58,763	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$?
70,628	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$	301	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
69,182	$\alpha+, \beta+,$	52,069	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
67,626	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	49,820	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$?
64,919	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$	46,602	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$
223	$\alpha-, \beta-,$	43,115	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$?
62,343	$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3,$	40,331	$\gamma-, \delta-, \varepsilon-,$
59,926	$\gamma+, \delta+, \varepsilon+,$		

Was die Serien anbelangt, so beschreiben sie Kayser und Runge[1]) folgendermaßen: „Man unterscheidet hier nur zwei Kanten; von der ersten Kante beginnt (wieder) eine Linienserie, aus sehr

1) H. Kayser, Über die im galvanischen Lichtbogen etc. Abhdlg. Berlin. Akad. 1889.

engen Paaren bestehend. Zwischen diesen Linien entwickeln sich nun viel schwächere Triplets, welche anfangs so weiten Abstand haben, daß nur eine Linie in das Intervall der Hauptlinien fällt; aber ihr Abstand wird geringer, bald sind je zwei sichtbar, endlich alle drei, von welchen die beiden mit kleinerer Wellenlänge enger zusammen liegen. Je mehr man zu kleinen Wellenlängen geht, desto schmaler wird das Triplet, desto mehr gewinnt es gleichzeitig an Intensität.

Durch Einsetzen der zweiten Kante wird das Bild etwas gestört; wo es wieder klarer wird, erkennt man das Triplet sehr deutlich, welches inzwischen immer enger geworden ist. Die beiden Linien mit kürzester Wellenlänge verschmelzen bald zu einer, noch etwas weiter vereinigt sich die dritte mit ihnen, und nun geht dieses ehemalige Triplet als Hauptserie weiter und ist bis zum Beginn der nächsten Bande $\lambda = 4737$ zu erkennen.“

Bei seiner Berechnung dagegen zerlegt Thiele die von der ersten Kante ausgehenden Linien in zehn Serien: die Serie der anfangs so starken Doppellinien bildet davon vier, die Serien der anfangs schwachen, schließlich aber allein übrig bleibenden Triplets die übrigen sechs Serien. Er nimmt nämlich an, daß die ersten Linien der Paare nicht eine Serie bilden, sondern zwei, indem die erste, dritte, fünfte usw., anderseits die zweite, vierte, sechste usw. zusammen gehören. Dasselbe gilt für die zweiten Linien der Paare und für die drei Linien der Triplets. Thiele bezeichnet die Serien der Paare als $\alpha-$ und $\alpha+$, $\beta-$ und $\beta+$, ebenso die der Triplets als die positiven und negativen Äste der γ-, δ-, ε-Serien. Die ε-Serien sollen schon vor dem eigentlichen Kopf der Bande, wie ihn Kayser und Runge gemessen haben, beginnen, nämlich bei 5166,210, während der Kopf bei 5165,30 liegt.

Bei 5129,579 setzt die zweite Kante ein. Unter den schwachen Serien dieser Kante, sagt Thiele, finden wir dieselben Paare oder Triplets, jedoch nicht bei einer einfachen Betrachtung der Photographie. Zu der einen Gruppe sollen nach ihm wenigstens zwei Serien gehoren, die er mit ζ und ξ bezeichnet und von denen die ζ-Linien vielleicht wieder doppelt seien. Die zweite Gruppe umfasse drei Serien, η, ϑ und ι. Auch diese Serien zerlegt Thiele wieder in zwei Äste, $\zeta+$ und $\zeta-$ usw.

Bei einfacher Betrachtung meiner Platten zeigt sich nun, daß tatsächlich auch von der zweiten Kante eine Doppelserie und ein Triplet ausgehen, die in ihrem ganzen Verhalten vollständig den

beiden Seriengruppen der ersten Kanten analog sind. Wie aber aus einer schematischen Darstellung der von mir gemessenen Linien neben den von Thiele berechneten hervorging, entsprechen die von Thiele aufgestellten Serien nicht genau den Seriengruppen, wie ich sie gefunden habe. Die Linien der Doppelserie sind zum großen Teil bei Kayser und Runge als eine gemessen und bilden bei Thiele hauptsächlich die ϑ-Serie. Ebenso habe ich die von Thiele schon als Doppellinien vermuteten Linien der ζ-Serie, wenigstens anfangs als zwei gemessen. Die Linien der Thieleschen η-Serie gehören teils zu dem Triplet, teils zu der Doppelserie, ebenso die wenigen Linien der ξ- und ι-Serien.

In der Tabelle der Messungen habe ich die Linien der Doppelserie mit ϑ_1 und ϑ_2, die Linien des Triplets mit ζ_1, ζ_2 und ζ_3 bezeichnet.

Eine dritte, vierte und fünfte Kante, von welchen Thiele noch spricht, konnte ich nicht feststellen. Wohl habe ich noch manche Linien gemessen, welche nicht zu den besprochenen Serien gehören, aber es war mir doch nicht möglich, aus ihnen selbständige Serien zu bilden.

In der Tabelle habe ich ihre Wellenlängen angeführt ohne nähere Bezeichnung.

Prüfung der Gesetzmäfsigkeiten.

Bei meiner Prüfung der Thieleschen Rechnung war folgendes zu berücksichtigen: die Rechnung schließt sich an die Messungen von Kayser und Runge an und diese sind auf Grund der ersten von Rowland veröffentlichten Liste von Normalen gemacht. Meine Messungen dagegen beruhen auf den Normalen des Eisenspektrums von Kayser, die ihrerseits auf die zweite Liste von Normalen Rowlands gegründet sind. Dadurch ergibt sich zwischen meinen Messungen und denen von Kayser und Runge eine Verschiebung, die wenigstens für den ersten Teil der Bande ungefähr 0,16 A. E. beträgt. Diese Größe ist zu den von Thiele berechneten Zahlen zu addieren, um sie mit meinen zu vergleichen.

Wenn ich nun zu den einzelnen fraglichen Punkten übergehe, so habe ich von den Linien der ε-Serie, die vor der Kante liegen sollen, nichts gefunden. Es mag dies aber daher kommen, daß die Intensität der ε-Serie, wie überhaupt die des Triplets, auf meinen Platten nach der Kante hin zu sehr abnimmt.

Die Spaltung jeder Serie der Paare und Triplets in zwei Serien oder Äste dagegen bestätigt sich durchaus, wie folgende Zahlenbeispiele zeigen mögen:

λ der α-Serien	1. Diff.	2. Diff.	λ der α-Serien	1. Diff.	2. Diff.
5165,298	0,304	− 048	5154,537	1,157	− 046
64,994	256	+ 034	53,380	1,329	+ 172
738	390	+ 009	52,051	1,255	− 074
448	399	+ 008	50,796	1,496	+ 241
049	407	+ 015	49,300	1,392	− 104
63,642	522	+ 016	47,908	1,606	+ 214
120	538	+ 013	46,302	1,512	− 094
62,582	668	− 018	44,790	1,739	+ 227
61,914	650	+ 150	43,051	1,636	− 103
264	800	− 018	41,415	1,875	+ 239
60,464	782	+ 157	39,540	1,750	− 125
59,682	939	− 031	37,790	1,999	+ 249
58,743	908	+ 157	35,791	1,864	− 135
57,835	1,065	− 035	33,927	2,130	+ 266
56,770	1,030	+ 173	31,797	1,996	− 134
55,740	1,203		29,801		

In dieser Tabelle ist ein Teil der Linien α der Reihe nach aufgeführt und mit ihren ersten zweiten Differenzen. Man sieht, daß letztere abwechselnd positiv und negativ sind, die Linien also nicht eine Serie bilden können. Trennt man sie nach **Thiele** in zwei Serien, so ergibt sich folgendes Bild:

λ der $\alpha +$ Serie	1. Diff.	2. Diff.	λ der $\alpha -$ Serie	1. Diff.	2. Diff.
5165,298	0,560	(0,129)	5164,994	0,546	0,260
64,738	0,689	240	448	0,806	254
049	0,929	277	63,642	1,060	258
63,120	1,206	244	62,582	1,318	264
61,914	1,450	271	61,264	1,582	265
60,464	1,721	252	59,682	1,847	248
58,743	1,973	260	57,835	2,095	265
56,770	2,233	253	55,740	2,360	251
54,537	2,486	265	53,380	2,611	250
52,051	2,751	247	50,769	2,861	257
49,300	2,998	253	47,908	3,118	257
46,302	3,251	260	44,790	3,375	250
43,051	3,511	238	41,415	3,625	238
39,540	3,749	245	37,790	3,863	263
35,791	3,994		33,927	4,126	207
31,797			29,801	4,333	278
[1]			25,468		

1) Die hierhin gehörende α-Linie war auf den Platten nicht sichtbar, cfr. S. 140, Anmerkung.

(Fortsetzung.)

λ der α + Serie	1. Diff.	2. Diff.	λ der α − Serie	1. Diff.	2. Diff.
5123,049	4,745	241	5120,857	4,611	0,243
18,304	4,986	218	16,003	4,854	226
13,318	5,204	252	10,923	5,080	260
08,114	5,456	226	05,583	5,340	148
02,658	5,682	234	00,095	5,488	362
5096,976	5,916	231	5094,245	5,850	166
91,060	6,147	212	88,229	6,016	229
84,913	6,359	224	81,984	6,345	132
78,554	6,583	255	75,507	6,477	197
71,971	6,738	360	68,833	6,674	249
65,233	7,098	115	61,910	6,923	160
58,135	7,213	217	54,827	7,083	231
50,922	7,430	207	47,513	7,314	211
43,492	7,637	204	39,988	7,525	194
35,855	7,841	171	32,269	7,719	211
28,014	8,012	220	24,339	7,930	190
20,002	8,232	180	16,219	8,120	125
11,770	8,412	186	07,974	8,245	322
03,358	8,598	162	4999,407	8,567	104
4994,760	8,760	165	90,736	8,671	160
86,000	8,925	197	81,905	8,831	209
77,075	9,122	121	72,865	9,040	122
67,953	9,243	204	63,703	9,162	263
58,710	9,447	— 064	54,378	9,325	168
49,263	9,383		44,885	9,493	148
39,880			35,244	9,641	107
			25,496	9,748	209
			15,539	9,957	034
			05,548	9,991	236
			4895,321	10,227	016
			85,078	10,243	154
			74,681	10,397	061
			64,223	10,458	109
			53,656	10,567	— (488)
			(42,577)	(10,079)	

Von hier ab werden die zweiten Differenzen dieses Astes so unregelmäßig, daß es keinen Zweck hat, sie hinzuschreiben.

Damit sind also die Serien ganz regelmäßig geworden, abgesehen von verschiedenen Unregelmäßigkeiten in der zweiten Differenz, welche wohl hauptsächlich auf das Zusammenfallen mit fremden Linien zurückzuführen sind. Diese Erscheinung, daß auf den ersten Anblick einfach erscheinende Serien sich bei genauerer Messung und Rechnung als in der besprochenen Weise aus zwei Serien bestehend erweisen, scheint übrigens sehr allgemein zu sein; sie ist bei den Messungen, die in den letzten Jahren im hiesigen Institut ausgeführt worden sind, wiederholt beobachtet worden, so bei H_2O, bei CO, bei den C-Banden usw. Jedenfalls ist in diesem Punkte Thieles Rechnung bestätigt.

Fassen wir die letzte Tabelle nochmals ins Auge, so zeigt sich ferner, daß die zweite Differenz beider Serien anfangs nahezu konstant ist und etwa für die zehn ersten Linien 0,25 A. E. beträgt. Nehmen wir dagegen das Mittel von zehn mittleren Linien etwa der α-Serie, so finden wir 0,22, und für die zehn letzten Linien beträgt sie nur mehr 0,12 A. E.

Es geht also daraus hervor, daß der Abstand der Linien dieser Serien nicht konstant wächst, sondern sich, wenn er auch noch nicht ein von Thiele gefordertes Maximum erreicht hat, doch wenigstens demselben nähert. Näher noch kommen diesem Maximum die Linienabstände der Serien des von der ersten Kante ausgehenden Triplets, wie folgende Tabelle zeigen möge.

$\delta +$ Serie.

λ	1. Diff.	2. Diff.	λ	1. Diff.	2. Diff.
5155,204	2,490	0,234	5005,607	8,550	0,181
52,714	2,724	248	4997,057	8,735	185
49,990	2,972	243	88,322	8,916	181
47,018	3,215	233	79,406	9,086	170
43,803	3,448	257	70,320	9,267	181
40,355	3,705	240	61,053	9,431	164
36,650	3,945	243	51,622	9,553	122
32,705	4,188	239	42,069	9,791	238
28,517	4,427	246	32,278	9,905	114
24,090	4,673	238	22,373	10,078	173
19,417	4,911	247	12,295	10,260	182
14,506	5,158	218	02,035	10,313	053
09,348	5,376	233	4891,722	10,475	162
03,972	5,609	227	81,247	10,619	144
5098,363	5,836	229	70,628	10,702	083
92,527	6,065	229	59,926	10,929	217
86,462	6,294	219	48,997	10,985	056
80,168	6,513	210	38,012	11,107	122
73,655	6,723	225	26,905	11,208	101
66,932	6,948	213	15,697	11,305	097
59,984	7,161	194	04,392	11,391	086
52,823	7,355	214	4793,001	11,492	101
45,468	7,569	215	81,509	11,577	085
37,899	7,784	190	69,932	11,631	054
30,155	7,974	181	58,301	11,699	068
22,131	8,155	214	46,602		
13,976	8,369				

Bei dieser Serie nimmt die zweite Differenz, die für die ersten zehn Linien 0,24, für zehn mittlere 0,20 A. E. beträgt, für die zehn letzten Linien ab bis auf 0,10 A. E.

Auch im übrigen kann man sagen, daß meine Beobachtungen,

soweit sie die von Kayser und Runge vervollständigen, geeignet sind für Thiele zu sprechen.

Freilich hat die von mir angewandte größere Dispersion die Kenntnis der Bande nicht sehr erheblich gefördert; aber die neuen Linien, wenigstens diejenigen der von der ersten Kante ausgehenden Serien, entsprechen durchweg der Thieleschen Rechnung. Ich will zum Vergleich das Stück der Bande zwischen der ersten und der zweiten Kante hier noch einmal anführen, indem ich die von Thiele berechneten Zahlen, vermehrt um 0,16 A. E. wegen der anderen Normalen, daneben setze:

Eigene Messung	Berechnung von Thiele									
Serien	$\alpha+$	$\alpha-$	$\beta+$	$\beta-$	$\gamma+$	$\gamma-$	$\delta+$	$\delta-$	$\delta+$	$\varepsilon-$
5129,801		801								
906				877						
30,477						470				
628								590		
791										758
31,797	758									
903			836							
32,566					558					
705							701			
908									896	
33,927		918								
34,021				33,998						
522						510				
692								662		
877										846
35,791	761									
899			843							
36,475					475					
650							650			
861									850	
37,790		790								
898				874						
38,320						300				
521								493		
718										695
39,540	516									
663			602							
40,159					136					
355							356			
593									577	

Eigene Messung	Berechnung von Thiele									
Serien	$\alpha+$	$\alpha-$	$\beta+$	$\beta-$	$\gamma+$	$\gamma-$	$\delta+$	$\delta-$	$\varepsilon+$	$\varepsilon-$
5141,415		412								
519				502						
858						837				
42,104								078		
317										306
43,051	022									
156			114							
544					542					
803							816			
44,071									065	
790		786								
900				881						
45,131						120				
443								420		
687										678
46,302	278									
416			376							
667					693					
47,018							032			
329									315	
908		908								
48,024				010						
133						143				
533								514		
819										812
49,300	282									
418			388							
536					586					
990							999			
50,356									328	
769		777								
885				**888**		908				
51,384								359		
713										708
52,051	033									
156			**148**		218					
714							716			
53,155									103	
380		**392**				400				
503				513						
963								952		
54,537	**528**				586					367
657			655							
55,204							179			

Eigene Messung	Berechnung von Thiele									
Serien	α+	α−	β+	β−	γ+	γ−	δ+	δ−	ε+	ε−
5155,420	?									
740		**752**				650			638	
859				886						
56,113	?									
296								291		
770	**768**				690					787
897			909							
57,835		**853**				624	386			
964				58,004					934	
58,743	**748**				527			370		
877			908							963
59,682		**696**				328	331			
871				**868**					984	
60,464	**468**				095			185		
600			653			764				
953							61,008			892
61,264		**276**								
400				478	393					
914	**925**					930		728	780	
62,060			**143**							
582		**593**			418		410			560
743				832		821				
63,120	**120**				171					993
278								230	310	
369			**378**			440				
642		**650**			650		529			
786					854	784				
64,049	**055**			63,930				971		954
448		**446**	356				357			
605								653	555	
738	**731**			772						
904							884			
994		**986**								
65,142	**153**		077				114	040	051	
296	327	276		355						
473			539						496	
			741	679						

Überblickt man diese Zusammenstellung und bedenkt, daß der Vergleich nicht ganz richtig ist, insofern Thiele von anderem Beobachtungsmaterial ausgegangen ist und ich seine Zahlen um eine vielleicht nicht für die ganze Strecke richtige Größe verändert habe, so muß man sagen, daß die Übereinstimmung wenig zu wünschen übrig läßt. Auf der Strecke von 5129 bis 5150 sind alle von mir

gemessenen Linien mit allen berechneten Linien bis auf wenige Hundertstel übereinstimmend.

Von da an beginnen allmählich immer mehr Linien der zehn Serien übereinander zu fallen, die γ-, δ-, ε-Serien werden schwächer, die α-, β-Serien stärker. Dem entspricht es durchaus, daß die Messung immer der Linie der stärkeren Serie gleicht, z. B. bei 5152,148 β und bei 5152,218 γ ist gemessen 5152,156, bei 5154,528 α, 5154,586 γ, 5153,367 ε ist gemessen 5154,537 usw.

Wenn Linien von den α- und β-Serien zusammenfallen, so überwiegt α, z. B. bei 5164,446 α und 5164,356 β ist gemessen 5164,448, wobei vielleicht die Messung durch β etwas beeinflußt ist; ebenso bei 5164,731 α und 5164,772 ist gemessen 5164,738.

Von etwa 5157 an beginnen aber zahlreiche der berechneten Linien der Serien γ, δ, ε zu fehlen, sie sind hier zu lichtschwach geworden und erscheinen nur als eine Verdunklung des Zwischenraumes zwischen den schon sehr nahe gerückten Linien der vier α- und β-Serien. Nur wenn zwei von ihnen sehr nahe zusammenfallen, werden sie noch sichtbar, und dann ist fast stets ein ganz plausibler Mittelwert gemessen, z. B. für 5160,892 ε und 5161,008 δ ist gemessen 5160,953 für 5163,230 δ und 5163,310 ε ist gemessen 5163,278 usw.

Von einem ähnlichen Vergleich der von mir gemessenen und von Thiele berechneten Werte für die Linien der von der zweiten Kante ausgehenden Serien habe ich abgesehen, da einerseits sehr viele einfache Linien der Thieleschen Serien von mir als zwei gemessen wurden, also nur von einer angenäherten Übereinstimmung eines Mittelwertes letzterer die Rede sein würde, andererseits aber, weil schon aus der erwähnten schematischen Zeichnung meiner Linien neben den von Thiele berechneten ersichtlich war, daß viele von letzteren, besonders solche der η-Serie mit von mir gemessenen überhaupt nicht zu identifizieren waren.

Man wird doch hinsichtlich der von der ersten Kante ausgehenden Serien sagen müssen, daß, soweit meine Aufnahmen ein Urteil gestatten, die Thielesche Rechnung vollkommen bestätigt ist. Es ist zweifelhaft, ob sie sich genauer bestätigen läßt, d. h. ob man bis zur Kante hin alle berechneten Linien wird nachweisen können. Der Versuch dies zu machen, ist eben nicht an mangelnder Dispersion gescheitert — viele von den fehlenden Linien hätten noch sehr gut zwischen den gemessenen Platz —, sondern an mangelnder Intensität.

Durch längere Exposition läßt sich, wie schon anfangs bemerkt, wenig erreichen, da der kontinuierliche Grund dunkler wird, die Linien daher nicht deutlicher sichtbar werden.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Kayser meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die große Freundlichkeit, mit der er mir das Thema zu dieser Arbeit gegeben und mir bei Ausführung derselben stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch Herrn Privatdozent Dr. Konen bin ich für seine liebenswürdige Hilfe zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 2. März 1905.)

Über Absorptionsspektra von Dämpfen.

Von Wilhelm Friederichs.

Mit 2 Figuren.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Bonn 1905.)

Während seit Einführung der Rowlandschen Gitter die Emissions-Spektroskopie gewaltige Erfolge zu verzeichnen hat, sind eingehende Untersuchungen auf dem Gebiete der Absorptions-Spektroskopie nur in äußerst geringer Anzahl vorhanden. Nur von einigen wenigen Dämpfen und Gasen existieren genauere Messungen. Und doch verspricht gerade die Untersuchung von Absorptionsspektren der Gase und Dämpfe große Erfolge, einmal weil allein bei den Gasen und Dämpfen die Molekularbewegung frei und unbehindert ist, ferner aber auch, weil man bei der Untersuchung von Gasen und Dämpfen in Absorption so leicht den Einfluß von Temperatur- und Druckveränderungen auf die Molekularbewegung festzustellen imstande ist. Diese Möglichkeit, beliebig die Temperatur zu variieren, gibt uns ferner ein Mittel an die Hand, solche Körper zu untersuchen, die bei so geringer Temperatur schon zerfallen, daß es überhaupt nicht möglich ist, ihr Emissionsspektrum zu erhalten. Eine weitere interessante Frage, die die Untersuchung von Gasen und Dämpfen in Absorption zu beantworten verspricht, ist es zu untersuchen, ob mit der Dissoziation des Molekels das Spektrum charakteristische Änderungen erfährt, ob bei einem

Elemente, dessen Molekel bei höherer Temperatur zerfällt, das Bandenspektrum verschwindet oder in ein Linienspektrum übergeht, mit anderen Worten, ob in Lockyers Sinne die Überführung von Spektren niederer in solcher höherer Ordnung möglich erscheint. Noch ein weiteres: Die wenigen vorhandenen brauchbaren Arbeiten über Absorptionsspektra befassen sich fast ausschließlich mit dem sichtbaren Teil des Spektrums. Es erscheint daher von besonderem Interesse, einmal die Grenzbezirke und vor allem das Ultra-Violette einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Nach allen angegebenen Richtungen hin soll die vorliegende Arbeit nur einen Vorversuch darstellen.

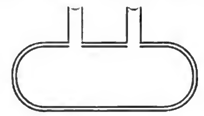
1. Jod.

Das Absorptionsspektrum des Joddampfes ist eines der wenigen Absorptionsspektren, die bisher genau untersucht sind. Ich erwähne nur die beiden Hauptarbeiten, nämlich die von Hasselberg[1]) und die von Konen;[2]) bei letzterem findet sich auch die Angabe der gesamten Literatur. Hasselberg photographiert das Spektrum bei großer Dispersion (großes Rowlandsches Gitter) und liefert exakte Messungen. Konen hat in seiner im Bonner physikalischen Institut ausgeführten Arbeit den Einfluß von „Dichte-, Dicke- und Temperaturänderungen quantitativ" untersucht. Seine Versuche bezüglich des Einflusses von Temperaturänderungen — für alles andere verweise ich auf das Original — hatten den gewünschten Erfolg nicht ganz, insofern als es ihm nicht gelang, bei hoher Temperatur eine charakteristische Änderung des Spektrums nachzuweisen. Er benutzte für hohe Temperaturen „einen aus zwei unglasierten Porzellanröhren bestehenden Apparat, deren Enden mit Glimmerplatten verschlossen waren. Erhitzte er nun über 800°, so löste sich die Kittung der Glimmerplatten, die Röhren wurden undicht und der Joddampf diffundierte außerordentlich rasch heraus; außerdem wurden die Glimmerplatten undurchsichtig". Dieses durch die Unvollkommenheit des Apparates bedingte Hindernis war bei meinen Versuchen vollständig beseitigt, indem mir durch die Güte des Herrn Professor Kayser ein Absorptionsgefäß aus geschmolzenem Quarz zur Verfügung stand. Diese Röhre hatte die auf S. 156 wiedergegebene Form.

1) Hasselberg, Mém. acad. St. Petersb. (7.) **36.** 1889.

2) Über die Spektren des Jod. Inaug.-Diss., Bonn 1897 und Wied. Ann. **65.** 257. 1898.

Als Lichtquelle diente der Auerbrenner, über den ein Mantel aus Eisenblech gestülpt war, der eine kurze seitliche Röhre von 3 cm Durchmesser zum Austritt des Lichtes trug. Das Lichtbüschel ging dann durch das Absorptionsgefäß und durch den Spektralapparat in die photographische Kamera. Als Absorptionsgefäß diente die erwähnte Quarzröhre, die in Ermangelung eines bei hohen Temperaturen dauerhaften Kittes einfach mit Asbestpfropfen verschlossen war. Diese Röhre war ganz — zur Vermeidung des Überdestillierens auch die Ansatzröhren — in einem doppelwandigen, unten offenen Asbestkasten eingeschlossen, der nur je eine seitliche Öffnung zum Durchgang für das Licht besaß. Zur Erhitzung dienten ein großer und zwei kleine Bunsenbrenner sowie zwei Gebläseflammen. Auf diese Weise war es mir möglich, die Temperatur beliebig zu variieren. Die höchste Temperatur, die ich im Innern des Gefäßes so erreichte, war etwa 920°. Sie wurde gemessen mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement. Es war jedoch nicht möglich, die Messung



anzustellen, wenn die Röhre mit Joddampf gefüllt war, da nach den Erfahrungen von Konen[1]) auch Platin von diesem Dampfe angegriffen wird. Als Spektralapparat diente ein kleines Spektroskop à vision directe. Die Dispersion war so gering, daß die Länge der Photographie des ganzen Spektrums nur 4 cm betrug. Diese geringe Dispersion wurde deshalb gewählt, weil dem Versuche von Konen neben den angedeuteten technischen Schwierigkeiten auch wohl noch der Umstand hinderlich war, daß die angewandte Dispersion — er benutzte das „kleine Gitter" — zu groß war. Denn je kleiner die Dispersion ist, deste schärfer wird natürlich in den Absorptionsstreifen der Übergang vom Dunklen zum Hellen sein und desto eher wird man daher eine Abflachung dieser scharfen Grenzen und einen allmählichen Übergang in das kontinuierliche Spektrum wahrnehmen können.

Direkt vor dem Spektroskop, dessen Fernrohr abgeschraubt war, stand das Objektiv (Zeiß, Anastigmat) der photographischen Kamera. Die Belichtungsdauer schwankte je nach Dichte und

1) Dissertation. S. 12.

Temperatur zwischen 30 Minuten und $1^3/_4$ Stunden. Zur Orientierung wurde stets die Natriumlinie photographiert.

Der Joddampf zeigt bei niederer Temperatur ein schönes Absorptions-Bandenspektrum, das auf der Photographie aus schwarzen Linien besteht. Erhitzt man nun stärker, so nimmt zunächst die Absorption zu, die Banden erscheinen schärfer. Bei weiterer Steigerung der Temperatur nimmt dann die Absorption erst langsam, dann schneller ab, sobald die Dissoziation beginnt, also oberhalb 500^0. Die Banden werden unscharf und verblassen mehr und mehr. Endlich bei der höchsten von mir erreichten Temperatur verschwinden die Banden ganz. Man sieht ein vollständig kontinuierliches Spektrum. — Es erscheint nur eine Andeutung der Wasserdampf-Bande, die von den Gebläseflammen herrührt.

Aus diesem vollständigen Verschwinden der Banden folgt meines Erachtens, daß in der Tat das Bandenspektrum dem Molekel J_2 zuzuschreiben ist. Bei der von mir erreichten Höchsttemperatur ist etwa der von Konen[1]) angegebene Zustand erreicht, wo der Dampf zur Hälfte dissoziiert ist. Es werden dann immer gleich viele Molekel sich zersetzen und zurückbilden. Bei der Dissoziation und Wiedervereinigung der Molekel wird Licht emittiert, das dem Bandenspektrum entspricht. Diese Emission hat bei der erreichten Temperatur ihr Maximum erreicht und wird dann gleich sein der durch die gerade unzersetzten Molekel bewirkten Absorption, so daß auf der Photographie das kontinuierliche Spektrum erscheint. Diese Erklärung ist natürlich eine Hypothese.

Die in derselben Richtung mit Schwefel und einigen Metallen angestellten Versuchen scheiterten vollständig.

2. **Tellurdichlorid** ($TeCl_2$).

„Das Tellurdichlorid ist ein schwarzer, nicht deutlich kristallinischer Körper, der an der Luft sehr leicht feucht wird und sich mit Wasser unter Bildung von telluriger Säure und Tellur zersetzt.“[2]) „Der Dampf besitzt eine ziemlich intensive schmutzig rote Farbe.“[3]) Gernez beobachtete bei ihm ein „charakteristisches Absorptionsspektrum“, macht jedoch über die Lage der Streifen keine näheren

1) Dissertation. S. 67.

2) A. Michaelis, Zur Kenntnis der Chloride des Te. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **XX.** (3.) 2489. 1887.

3) ibid.

Angaben. In der schon erwähnten Arbeit veröffentlicht Michaelis eine Untersuchung über das Absorptionsspektrum des Tellurdichlorid von Professor Wüllner. Dieser findet, wie schon Gernez, zahlreiche „Linien" im Orange und namentlich im Grünen, die aber schon im Rot beginnen. Er bestimmt dann die Lage der Linien „bei einem Apparat, dessen Skala durch die beigefügten Fraunhoferschen Linien charakterisiert ist" und stellt dann weiter fest, daß beim Erhitzen der Dampf „eine immer hellere Farbe" annimmt, zuletzt „rein gelb" wird und dann kein Absorptionsspektrum mehr zeigt, wobei das Tellurdichlorid in Tellurtetrachlorid und Tellurdioxyd übergeht.

Versuchsordnung.

Da es bei diesen und den folgenden Versuchen darauf ankam, eine meßbare Photographie zu erhalten, so mußte ich natürlich eine größere Dispersion wie bei den vorherigen Versuchen anwenden. Herr Professor Kayser stellte mir in liebenswürdiger Weise das sogenannte kleine Gitter des Bonner physikalischen Instituts zur Verfügung. Es ist dies ein außerordentlich lichtstarkes Rowlandsches Gitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch. Als Lichtquelle diente der positive Krater des elektrischen Kohlebogens, dessen Licht mittels einer Linse auf den Spalt geworfen wurde. Als Absorptionsgefäß diente eine Glaskugel von 5 cm Durchmesser, die ich mit ungefähr $^1/_4$ g Tellurdichlorid beschickte und, um die Zersetzung zu verlangsamen, evakuierte. Diese Kugel setzte ich direkt vor den Spalt, erhitzte sehr vorsichtig und langsam und ließ dann, wenn sich eine hinreichende Menge Dampf entwickelt hatte, was an der roten Farbe zu erkennen war, das Licht hindurchgehen. In den meisten Fällen war jedoch der Dampf in einer halben Minute vollständig zersetzt; er hatte eine gelbe Farbe angenommen. Da nun eine halbe Minute Expositionszeit zu kurz war, so blendete ich dann das Licht ab und wiederholte dasselbe mit einer neuen Kugel. Aber auch so mißlang mancher Versuch, bis ich endlich bei einer Belichtung von ungefähr $1^1/_2$ Minuten eine Platte erhielt, die zwar an Schärfe noch viel zu wünschen übrig ließ, aber doch wenigstens eine angenäherte Messung gestattete. Gemessen wurden die Kanten der Banden, d. h. der plötzliche Übergang vom Dunkeln zum Hellen. Dieser Übergang nun war, wie ich schon oben erwähnte, nicht ganz scharf und daher unter dem Mikroskop der Meßmaschine teilweise überhaupt nicht zu sehen. Ich verfuhr deshalb folgendermaßen:

Unter einer ganz schwach vergrößernden Lupe kennzeichnete ich mittels einer möglichst feinen Nadel die zu messenden Kanten durch einen ganz feinen Punkt und maß dann den Abstand dieser Punkte. Als Normalen dienten die Eisenlinien.

Resultat.

Das Absorptionsspektrum des Tellurdichlorid ist charakterisiert als ein Bandenspektrum, dessen Banden sich nach den größeren Wellenlängen abschattieren und sich vom Roten bis zum Grünen erstrecken und zwar höchstwahrscheinlich weiter nach dem Blauen zu als auf meiner Platte ersichtlich ist. Die von mir benutzten orthochromatischen Films besitzen nämlich im Grünen ihr Empfindlichkeitsminimum und so kommt es, daß schon die letzte von mir gemessene Kante $\lambda = 5354$ schwächer ist als die übrigen und daß von hier ab bis ungefähr $\lambda = 4800$ die Platte fast gar keine Schwärzung zeigt. Die Banden des Spektrums sind in Gruppen geordnet, deren jede wieder aus einer Reihe von Banden besteht, welche jedoch nur zum Teil meßbar waren. In der folgenden Figur ist die erste Bande jeder Gruppe durch eine dickere Linie markiert, während sie im Verzeichnis der Wellenlängen jedesmal mit A bezeichnet ist. Der Abstand der Gruppen, d. h. der ersten Kanten jeder Gruppe voneinander nimmt nach dem Roten hin zu, der Abstand der Kanten innerhalb der einzelnen Gruppen nimmt ab. Eine Gesetzmäßigkeit konnte ich dabei nicht nachweisen. Die hier und im folgenden angegebenen Wellenlängen sind das Resultat von 12—16 Parallelmessungen. Die zweite Rubrik gibt die Messungen von Wüllner an.

Friederichs	Wüllner	Friederichs	Wüllner
	642 }	5603	560
	629 }	5586	
	621	5563	
	616	5538 A	
	612	5504	
	600 }	5487	549
	589 }	5465	
5758	575	5443 A	
5722		5417	539—537 }
5685		5354 A	539—527 }
5659			522—521 }
5636 A	564		517 }

3. Mangansuperchlorid (Mn_2Cl_7).

Löst man in einem vollkommen trockenen Kolben einige Stückchen Kaliumpermanganat in wenig rauchender Schwefelsäure und fügt zu der grünen Lösung einige Körnchen geschmolzenes Chlornatrium, wobei man, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten, stets den Kolben wieder sorfältig schließen muß, so erfüllt sich das Gefäß mit einem bräunlichen Dampf, nämlich Mangansuperchlorid. Das Absorptionsspektrum dieses Dampfes ist bisher untersucht von Miller,[1]) der ein Bild veröffentlicht hat und von Luck,[2]) der mittels okularer Beobachtung „8 Absorptionslinien“ findet, „von denen 4 sehr fein und zu je 2 als Doppellinien zusammenstehen, während die anderen breiter sind.“

Meine Versuchsanordnung war dieselbe wie vorher, nur diente jetzt als Absorptionsgefäß der eben erwähnte Kolben, der einen Durchmesser von etwa 10 cm hatte. Das Mangansuperchlorid hat ein sehr schönes Absorptionsspektrum, das sich fast über das ganze sichtbare Spektrum erstreckt, nämlich vom Orange bis weit ins Blaue hinein. Beim Photographieren aber machte sich die geringe Empfindlichkeit der von mir benutzten Films für grüne Strahlen unangenehm bemerkbar. Es zeigte sich nämlich, daß bei Vergrößerung der Schichtdicke — wenn ich zwei solcher Kolben nahm — die Schärfe der Banden außerordentlich wuchs. Bei dieser Schichtdicke von etwa 20 cm aber zeigte die Platte selbst nach 5—6 Minuten langer Exposition im Grünen nicht die geringste Schwärzung, während Orange und Blau überexponiert waren. Um diesem Übelstande abzuhelfen, sensibilisierte ich die Films mit Acridingelb. So erhielt ich nach $1^1/_2$—2 Minuten eine in allen Teilen des Spektrums gleichmäßig geschwärzte gute Photographie. Wenngleich nun aber die Kanten bedeutend schärfer waren wie beim Tellurdichlorid, so waren sie doch — wenigstens teilweise — noch nicht so, daß man unter dem Mikroskop eine scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel hätte sehen können. Daher wurde die Messung in derselben Weise bewerkstelligt wie vorher.

Wie schon erwähnt, ist das Absorptionsspektrum des Mangansuperchlorid wiederum ein Bandenspektrum, dessen Banden sich nach dem Roten zu abschattieren. Auch hier sind die Banden in Gruppen

1) Phil. Mag. (3.) **27.** 81. 1845.

2) Zeitschr. f. Analyt. Chem. **VIII.** 405. 1869.

geordnet und zwar unterscheidet man zwei Arten von Bandengruppen, eine stärkere und eine schwächere, die jedesmal miteinander abwechseln. In dem Verzeichnis der Wellenlängen sind die stärkeren Gruppen mit A, die Nebengruppen mit B bezeichnet. Jede Gruppe besteht aus einer großen Zahl von Banden, die aber nicht immer alle gemessen werden konnten.

λ	λ	λ	λ	λ	λ
5379	5274 A	5167 ?	5053	4946	4778
5362	5265	5153 ?	5041	4933	4740
5345	5249	5128	5026	4917	4725
5328	5243	5113	5012 B	4896	4708 A
5311	5232	5099	4987	4882 A	4663 ? B
5307	5227	5083	4968	4846	4543 ? A
5298	5212 B	5070 A	4956	4829 B	4390 ? A
5290					

Die folgenden Tabellen enthalten die Schwingungszahlen der ersten Kanten der A- und B-Gruppen und ihre Differenzen.

A-Gruppen.

n	*Δ*
1896	
	76
1972	
	76
2048	
	76
2124	
	77
2201	
	77
2278	

B-Gruppen.

n	*Δ*
1919	
	76
1995	
	76
2071	
	74
2145	

4. Untersuchungen im Ultravioletten. Benzol.

Wie ich schon eingangs erwähnte, befassen sich die vorhandenen Arbeiten über Absorptionsspektren von Dämpfen fast ausschließlich mit dem sichtbaren Teile des Spektrums. Ein Hauptgrund dafür wird sein, daß wir keine Lichtquelle haben, die bei kurzen Wellenlängen ein genügend starkes kontinuierliches Spektrum gibt. Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum aber sind zwar zur Auffindung breiter Banden genügend, nicht aber zum Nachweis und zur genaueren Messung schmaler Banden oder gar Linien. Pauer[1]) benutzt zur Untersuchung der Absorptionsspektren einiger organischer Substanzen als ultraviolette Lichtquelle den Funken zwischen Elektroden aus Kadmium oder solchen der Ederschen Legierung. Von

1) Pauer, Wied. Ann. **61.** 363. 1897.

einem kontinuierlichem Spektrum ist dabei keine Rede, und daraus werden sich die falschen Angaben Pauers erklären, der das Absorptionsspektrum des Benzols als ein Linienspektrum beschreibt, während es ein deutliches Bandenspektrum ist.

Nachdem ich vergeblich versucht hatte, den Bogen kontinuierlich zu machen, indem ich ein Gemisch vieler Salze hineinbrachte, die im Ultraviolett sehr linienreich sind, nahm ich das von Schumann[1]) empfohlene Licht einer mit Wasserstoff gefüllten Kapillare.

Ich wählte eine Geißler-Röhre mit einer Kapillare von etwa $^1/_3$ mm Durchmesser, die an einer Seite mit einer Quarzplatte verschlossen war. Die Röhre war mit Platinelektroden versehen, weil ein Vorversuch mit Aluminiumelektroden resultatlos verlaufen war, wegen der großen dadurch bedingten Verunreinigung. Diese Röhre wurde mit einer Quecksilber-Luftpumpe sorgfältig bis zur vollständigen Fluoreszenz evakuiert, darauf wiederholt mit Wasserstoff ausgespült und endlich, als anzunehmen war, daß nur noch reiner Wasserstoff vorhanden sei, wurde sie bei ungefähr 2 mm Druck abgeschmolzen. Ließ ich nun durch diese Röhre den hochgespannten, nicht kondensierten Funken übergehen — ich benutzte ein Induktorium von ungefähr 30 cm Schlagweite bei 36 Volt und ca. 5 Ampère — so erhielt ich in der Tat einen vollständig kontinuierlichen Grund von der Wasserdampf-Bande $\lambda = 3063$ bis ca. $\lambda = 2250$. Die Lichtintensität war allerdings sehr gering. Eine vierstündige Aufnahme der Lichtquelle allein, also ohne Zwischenstellung eines Absorptionsgefäßes, war noch bei weitem unterexponiert. Die Intensität des von der Röhre emittierten ultravioletten Lichtes nahm zu mit der Spannung des Funkens. Diese noch zu steigern, war bei der von mir benutzten Glasröhre wegen der starken Erwärmung nicht angängig. Zweifellos würde man bessere Bedingungen erhalten, wenn man eine Quarzröhre verwenden würde und daher bedeutend höhere Spannungen anwenden könnte.

Mit Hilfe der vorhin beschriebenen Wasserstoffröhre gelang es mir nun, das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes zu photographieren. Das von der Röhre emittierte Licht wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt geworfen, vor dem sich das Absorptionsgefäß befand. Es war dies eine ca. 10 cm lange, beiderseitig mit einer Quarzplatte versehene Glasröhre von ungefähr 3 cm Durchmesser. Trotz einer Belichtungsdauer von 12 Stunden war die

1) Schumann, Smithon. Contrib. **29.** Nr. 1413. 1903.

Platte noch unterexponiert und selbst eine Verdopplung der Expositionszeit ergab kein besseres Resultat.

Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes ist wiederum ein ausgeprägtes Bandenspektrum, dessen Banden nach den langen Wellenlängen hin verlaufen. Man unterscheidet deutlich 8 Bandengruppen, deren erste Kanten in dem Verzeichnis der Wellenlängen wieder jedesmal mit A bezeichnet sind. Die zweite Rubrik enthält die Messungen von Pauer.[1])

Der Vergleich meiner Messungen mit denen von Pauer zeigt im allgemeinen genügende Übereinstimmung; meine Messungen sind vollständiger; nur an einzelnen Stellen hat Pauer einige Banden gemessen, die ich auf den Photographien nicht sehe.

Friederichs	Pauer	Friederichs	Pauer
2694		2481	248,8
2688			247,8
2681		2470	247,2
2675			246,7
2670 A	267	2463	246,3
2661		2458 A	245,6
2638		2451	
2633 A			244,5
2631			244,0
2628		2437	
2625		2434	
2614	261,3	2430	
	261,0	2426	242,7
2603	260,2		242,5
2598	259,7	2420	242,0
2593	259,2	2415	241,2
2588 A		2408	
2583		2404 A	240,0
2570	257,0	2397	
2568		2388	
2564		2381	237,7
2561		2370	
2558		2356 A	236,2
2550	255,0	2346	
2543	254,7	2337	
2538	253,5	2328	
2530	252,8	2319	
2526 A		2308	
2516		2305 A	
2510	251,0	2270	
2500	249,7	2259	
	249,5		

1) Siehe Anm. 1, S. 161.

Interessanter ist der Vergleich mit den Messungen von Hartley[1]) an einer Lösung von Benzol in Alkohol. Hartley beschreibt 6 Bänder, die nach der Seite der kürzeren Wellenlängen schärfer, also nach Rot abschattiert sind wie meine Bandengruppen und jede einzelne Bande. Außerdem sieht Hartley bei bestimmter Schichtdicke noch Spuren eines 7. Bandes. Wenn man nun die scharfen Kanten der Hartleyschen Banden den mit A bezeichneten Hauptkanten meiner 8 Bandengruppen gegenüberstellt, so daß sie möglichst gut passen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Friederichs	Hartley	Differenz
2670	2681	11
2633		
2588	2599	11
2526	2541	15
2458	2485	27
2404	2429	25
2356	2376	20
2305	2330	25

Nimmt man an, daß die Banden in flüssigem und gasförmigem Zustand sich entsprechen, woran kaum zu zweifeln ist, so sind die Banden Hartleys sämtlich nach Rot verschoben, was auch sonstigen Erfahrungen entspricht. Interessant ist, daß die Verschiebung desto größer zu werden scheint, je kleiner die Wellenlänge ist. Die zweite meiner Bandengruppen hat Hartley nicht beobachtet. Mit gutem Willen kann man sie auf den Photographien von Hartley ahnen.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor H. Kayser im physikalischen Institut der Bonner Universität ausgeführt.

Es ist mir eine ehrende Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für sein freundliches Entgegenkommen und seinen Rat, mit dem er mir stets bei der Ausführung meiner Arbeit zur Seite stand.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Konen bin ich für die stetige wohlwollende Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

1) Notes on the Absorption Bands in the Spektrum of Benzene. Trans. chim. soc. **73**. 695. 1898.

(Eingegangen am 2. März 1905.)

Zum Problem der Mischfarbenphotographie mittels stehender Lichtwellen.

Von Hans Lehmann.

(Mit 5 Figuren.)

(Vorläufige Mitteilung.)

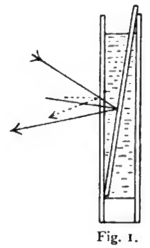
Die einzige direkte Methode der Farbenphotographie, welche wirklich brauchbare Bilder liefert, ist bekanntlich das Lippmannsche Verfahren der Photographie in natürlichen Farben mit stehenden Lichtwellen. Die Ausübung des Verfahrens führte jedoch zu sehr unsicheren Resultaten, ja in der Regel zu vollständigen Mißerfolgen, weil nämlich gewisse prinzipielle Fehler, welche der Lippmannschen Methode noch anhafteten, nicht berücksichtigt wurden. Es ist nun das große Verdienst O. Wieners, einen der wichtigsten dieser prinzipiellen Fehler nicht nur aufgedeckt, sondern zugleich auch Mittel zur Beseitigung in die Hand gegeben zu haben; Untersuchungen, welche für die Weiterentwicklung der Lippmann-Photographie von größter Tragweite sind und ohne welche diese Art der Farbenphotographie auch heute noch lediglich auf der Stufe einer interessanten physikalischen Spielerei ohne jede praktische Bedeutung stehen würde. Wiener[1]) wies nämlich nach, daß das an der Oberfläche der Bildschicht reflektierte Licht, die „Oberflächenwelle", eine andre Phase als die „Tiefenwelle" besitzt und infolge ihrer beträchtlichen Amplitude eine starke Farbenverschiebung bewirkt und so die Wiedergabe der „natürlichen" Farbe unmöglich macht, ja unter Umständen die Farbenwirkung vollständig aufhebt.

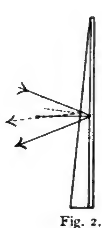
Die Beseitigung dieses Mißstandes geschieht am besten durch Beseitigung der Oberflächenwelle selbst, indem das Bild schräg in eine mit Benzol pur. gefüllte Kuvette gesteckt wird (Fig. 1). Für die provisorische Betrachtung zur Beurteilung der Farbenwiedergabe ist eine derartige Vorrichtung recht brauchbar; zur Herstellung eines Dauerpräparates wird man am besten eine keilförmige Glasplatte mittels dickflüssigen Kanadabalsams (ohne zu erhitzen!) auf die Bildschicht pressen und die Ränder mit schwarzem Papier verkleben (Fig. 2). Die Rückseite dieses Dauerpräparates muß unter allen

1) O. Wiener, Ursache und Beseitigung eines Fehlers der Lippmannschen Farbenphotographie, zugleich ein Beitrag zu ihrer Theorie. Ann. der Physik und Chemie, N. F. **69.** p. 489. 1899.

Umständen noch mit schwarzem Mattlack, am besten mit sogen. Zapon- oder Colloïdinlack überstrichen werden, da hier auch die Reflexion weißen Lichtes auf der Glasseite des Bildes stört (namentlich bei Mischfarbenaufnahmen, bei Spektrumbildern nur im Blau und Violett). In der Benzolkuvette ist, wie man leicht sieht, diese störende Reflexion nicht vorhanden.

Die keilförmige Gestalt des auf die Bildschicht gebrachten Mediums hat den Zweck, das an seiner Oberfläche gespiegelte weiße Licht (welches wegen des größeren Abstandes der Oberfläche jetzt nicht mehr mit der farbigen Tiefenwelle zur Interferenz kommt) am Auge vorbei zu reflektieren, so daß nur die Tiefenwelle allein ins Auge gelangt. Tatsächlich führt die Anwendung genannter Vorrichtung zu ganz überraschenden Ergebnissen: selbst Bilder,


Fig. 1.


Fig. 2.

welche in Luft betrachtet, fast farblos erscheinen, zeigen unter Benzol die glänzendsten Farben.

Auf diese Weise gelingt es, Photographien von Spektren der verschiedensten Elemente in vollständig *richtigen* Farben herzustellen, welche zu Demonstrationszwecken, zur Projektion, recht brauchbar sind.[1])

Anders dagegen steht es mit Mischfarbenaufnahmen; es kommen wohl die glänzendsten Farben, aber in den seltensten Fällen werden die schwierigeren, namentlich die zusammengesetzten Mischfarben im Bild in der richtigen „Wertigkeit“ dem Auge erscheinen.

Systematische Untersuchungen über Mischfarbenphotographie liegen nur sehr wenige vor.

1) Derartige Spektrumbilder sowie auch Mischfarbenaufnahmen wird das optische Institut von Krüss in Hamburg demnächst in den Handel bringen.

So haben z. B. Valenta und Neuhauss[1]) spektrale Mischfarben in der Weise photographiert, daß sie durch Drehen der Kasette um 180° das Spektrum zweimal hintereinander auf derselben Platte aufnahmen, so daß die beiden Spektrumbilder in entgegengesetzter Farbenfolge sich deckten. Bei der Betrachtung der Bilder zeigten sich nach Aussage genannter Experimentatoren lediglich die Farben Rot bis Grün.

Erst in neuester Zeit veröffentlichte Pfaundler[2]) Beobachtungen, die er an Aufnahmen dieser Art von Neuhaus angestellt hatte. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Farbenphotographie mittels stehender Wellen nicht imstande sei, eigentliche, d. h. zusammengesetzte Mischfarben wiederzugeben. Nach allen diesen Untersuchungen wäre also die Brauchbarkeit der Lippmannschen Methode eine sehr beschränkte.

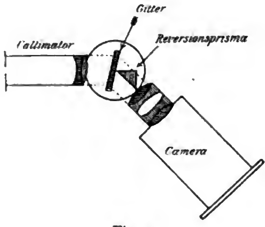


Fig. 3.

Auch ich habe mich mit dem Problem der direkten Mischfarbenphotographie beschäftigt, und auf Grund meiner Untersuchungen gelang es mir, einige neue wichtige Stützen für die Theorie und Praxis der Mischfarbenphotographie zu gewinnen.

Zunächst stellte ich mir in oben erläuterter Weise spektrale Mischfarbenaufnahmen her. Während sich jedoch frühere Beobachter lediglich auf subjektive Vergleichung mit unbewaffnetem Auge der Farben des Bildes mit den Originalfarben beschränkten, analysierte ich die Farben des Bildes mit dem Spektroskop, und es zeigte sich die überraschende Tatsache, daß an jeder Stelle des Bildes, wo zwei Farben bei der Aufnahme eingewirkt hatten, auch im

1) Dr. Neuhauss, Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren. Verlag von Wilh. Knapp. 1898. p. 54.

2) Pfaundler, D. A. **15.** p. 371. 1904.

Spektroskop diese beiden Farben sehr deutlich getrennt zu sehen waren.

Der Versuch von Neuhauss ist jedoch noch nicht vollkommen einwandfrei, um aus ihm auch auf die Wiedergabe farbiger Gegenstände schließen zu können. Die auf diese Weise hergestellten Bilder zeigen nämlich keine „synchronen“ Mischfarben, d. h. die beiden Lichtstrahlen, welche an ein und derselben Stelle der Platte bei der Aufnahme wirkten, sind wohl örtlich, aber nicht zeitlich zusammenfallend, daher *nicht kohärent.* Ich traf daher eine andere Versuchsanordnung, welche es mir ermöglichte, „synchrone“ Mischfarben zu erzeugen. Sie ist an Figur 3 ersichtlich: Vor das Kameraobjektiv wird ein auf drei Seiten poliertes, rechtwinkliges Prisma gesetzt, das „Reversionsprisma“, welches durch einmalige totale Reflexion die Farbenfolge der einen Hälfte des Strahlenkegels umkehrt. Durch Drehung des Prismas um seine Achse kann man mit Leichtigkeit jedes beliebige Farbenpaar zur Deckung bringen. Ich setzte auch zwei solcher Prismen übereinander und konnte so drei beliebige Farben zur Deckung bringen. In jedem Falle waren die Komponenten der Mischfarben auf den in dieser Weise hergestellten synchronen Mischfarbenaufnahmen im Spektroskop ebenfalls deutlich getrennt sichtbar.

Die Lippmannsche Methode der Photographie in natürlichen Farben mittels stehender Lichtwellen ist also imstande, synchrone, kohärente Mischfarben, die aus bis zu drei verschiedenfarbigen Komponenten bestehen können, aufzunehmen und im Bilde analysierbar wiederzugeben.

Die weitere Aufgabe war nun, nach dem Grund zu suchen, weshalb die Mischfarbe im Bilde der Farbe des Objektes nicht entspricht. Auch hier gab das Spektroskop Aufschluß: Das Intensitätsverhältnis der Komponenten, aus welchen sich die Mischfarbe zusammensetzt, ist bei Analysierung der Farbe des Bildes ein andres, als bei der des Objektes.

Und das kommt daher, daß die Kurve der Empfindlichkeit des Auges in bezug auf Farben (Fig. 4) verschieden ist von der Kurve der Intensität, mit welcher die verschiedenen Farben von dem Bilde reflektiert werden (wie z. B. Figur 5).

Letztere Kurve resultiert aus der Sensibilisationskurve der Platte, der Absorptionskurve des molekularen Silbers der Elementarspiegel und der Farbenkurve des Auges. Man sieht leicht, daß es bei dem heutigen Stande der Sensibilisationstechnik niemals gelingen

wird, die Farbenkurve der Platte mit der des Auges in praktisch hinreichender Weise auf photochemischem Wege in Übereinstimmung zu bringen: entweder werden Farben fehlen oder gewisse Farben überwiegen, wie die Erfahrung lehrt. Mir ist es nun gelungen, auf *rein physikalischem Wege* den in Frage stehenden Fehler zu beseitigen, nämlich durch Anwendung eines **„Kompensationsfilters"**,[1]) welches, einfach oder zusammengesetzt, je nach Art der Sensibilisation der Platte, die überwiegende Intensität der orangen und gewisser grüner Strahlen entsprechend schwächt, so daß bei richtiger Sensibilisation (d. h. wenn die Prüfung der Platte im Spektrographen ein geschlossenes Spektrumband gibt), die resultierende

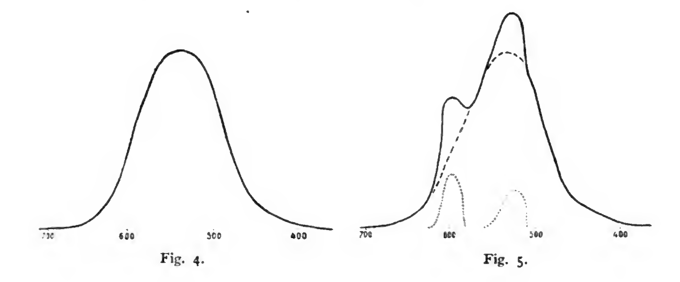


Fig. 4. Fig. 5.

Intensitätskurve des vom Bilde reflektierten Lichtes der Farbenkurve des Auges sehr nahe kommt. In Figur 5 stellt die punktierte Kurve die Absorptionswirkung des Kompensationsfilters dar, während die gestrichelte Linie die resultierende Kurve zeigt.

Bekanntlich ist das menschliche Auge, so unvollkommen es in dioptrischer Beziehung ist, in bezug auf Beurteilung von Nuancierungen ein außerordentlich feines Instrument; die geringste Intensitätsänderung einer Komponenten der betrachteten Mischfarbe ruft in der Empfindung letzterer schon eine relativ beträchtliche Änderung der Nuance hervor. Jeder, der sich z. B. beim Dreifarbenverfahren, der indirekten Farbenphotographie, mit der Abtönung der farbigen drei Teilpositive beschäftigt hat, weiß davon zu erzählen. Auch hier bei der Anwendung meines Kompensationsfilters

1) D.R.P. angemeldet.

in der Lippmannschen-Photographie ist es so: eine geringe Konzentrationsänderung des Filters hat eine relativ große Nuancenänderung im Bilde zur Folge. Die Konzentration derartiger Filter ist natürlich sehr gering, da sie ja gewisse Strahlen nur schwächen, aber nicht auslöschen sollen.

Das Verfahren, wie man zur (angenähert) richtigen Konzentration des Filters gelangt, ist sehr einfach: Man stellt zunächst von möglichst vielfarbigen Gegenständen, die auch Weiß enthalten sollen, eine Aufnahme ohne Kompensationsfilter her, indem man lediglich das Ultraviolett abschneidet (was übrigens bei Mischfarbenaufnahmen immer geschehen muß, wie ich später zeigen werde). Diese Aufnahme betrachtet man durch das zunächst nach Gutdünken gemischte Kompensationsfilter, und ändert dann dessen Konzentration solange, bis das durch das Filter betrachtete Bild den besten Effekt gibt. (Sehr überrascht war ich, als ich dieses Verfahren auf eine Reihe älterer, längst als unbrauchbar zurückgelegter Bilder anwandte, welche monochromatisch rötlich oder grünlich aussahen: sie zeigten bei der Betrachtung durch das Filter die Farben vollständig richtig. Namentlich das Blau und Weiß kommt so recht gut zum Vorschein. Diese Tatsache ist ein schlagender Beweis für die oben angedeutete Theorie der direkten Mischfarbenphotographie.)

Durch das so gefundene Filter werden nun die definitiven Aufnahmen gemacht. Das Verfahren versagt naturgemäß bei Platten, die kein geschlossenes Spektrumband geben. Die Konzentration des Filters ist, wie man leicht sieht, abhängig von der Lichtquelle; bei Sonnenlicht wird man im allgemeinen ein andres Filter anwenden müssen als bei künstlichem Licht. (Als künstlicher Lichtquelle bediente ich mich einer Effektbogenlampe von ca. 10 Ampère, die mit den *Effektkohlen Marke „Milchweiß“* von Siemens & Halske beschickt wurde. Diese Kohlenart gestattet die Anwendung desselben Filters wie bei Sonnenlicht.)

Über die Theorie des einfachen und zusammengesetzten Kompensationsfilters werde ich später genaueres mitteilen.

Derartige Kompensationsfilter können einmal also als Korrektionsmittel bei Betrachtung gewisser fehlerhafter Mischfarbenaufnahmen dienen, ferner gelingt mit ihrer Hilfe mit Leichtigkeit die richtige Wiedergabe von reinem und nuanciertem Weiß, von blaustichigem Rot (Purpur, Rosa, Karmin usw.), sowie von reinem Blau und Violett, ferner von neutralem Grau, Farben, deren richtige Wiedergabe bisher zu den schwierigsten Aufgaben der

direkten Farbenphotographie gehörte.[1]) Ferner ist hierdurch ein neues künstlerisches Moment in die direkte Farbenphotographie gekommen: es bleibt dem subjektiven Farbenempfinden des Photographen überlassen, gewisse Farben „herauszuholen“, andre abzuschwächen usw.

Der praktischen Anwendung der Lippmann-Photographie sind naturgemäß vorläufig noch enge Grenzen gezogen. Sehr geeignet ist sie zur Herstellung von Projektionsbildern und besonders von farbigen stereoskopischen Bildern; die Verquickung des stereoskopischen Effekts mit der Wiedergabe der natürlichen, und hier bei der Lippmannschen Methode so prächtigen Farben, bietet dem Auge einen ganz eigenartigen Genuß. Auch fällt hier (wie bei der Projektion) bei der Anwendung eines geschlossenen Stereoskops mit Spiegelbeleuchtung der noch lästige Fehler der Lippmann-Photographien, daß sie nur im gespiegelten Lichte unter einem bestimmten Winkel farbig erscheinen, vollständig fort.

Nachdem so nach Beseitigung der wichtigsten prinzipiellen Fehler der Lippmann-Methode die Sicherheit des Verfahrens eine sehr hohe geworden ist, stellte ich mir die Aufgabe, dieses interessanteste, einfachste und kürzeste[2]) aller Farbenverfahren einen größeren Kreis von Liebhabern zugänglich zu machen, indem ich die Trockenplattenfabrik von Kranseder & Cie. in München veranlaßte, eine für diese Art der Farbenphotographie geeignete Platte[3]) herzustellen, die bereits in der nächsten Zeit in den Handel gebracht werden soll.

Zum Schluß möchte ich der optisch-astronomischen Werkstätte von Steinheil meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die freundliche Überlassung einer Anzahl wertvoller optischer Instrumente, sowie der Firma Siemens & Halske, die mir in liebenswürdigster Weise zahlreiche Proben ihrer Effektkohlen zur Verfügung

1) So sagt z. B. R. Neuhauss, l. c. p. 45: „Das Bild gibt nur dann die richtigen Farben', wenn die Belichtungszeit richtig getroffen wurde. Halbfache Über- oder Unterexposition genügen schon vollständig, das Bild zu verderben.“ Es leuchtet wohl ohne weiteres ein, daß bei Anwendung des Kompensationsfilters die Expositionszeit in weiten Grenzen gehalten werden kann. Erst bei starker Überexposition herrscht in den Lichtern Blau vor.

2) Während eines Vortrages stellte ich eine Aufnahme bei künstlichem Lichte her: vom Einlegen der Platte bis zur Projektion des farbigen Bildes vergingen 20 Minuten.

3) Genannte Firma liefert auch die Quecksilberkasetten, die Filterflüssigkeiten und Trockenfilter, Benzolkuvetten und Glaskeile.

stellte, von denen ich, wie erwähnt, die Marke „Milchweiß" als dem Sonnenlicht am nächsten kommend fand.

Schon an dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. H. Ebert für die vielfachen Anregungen und Ratschläge bei vorliegender Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

München, Physikal. Institut der Techn. Hochschule,
im April 1905.

Referate.

Neue Bücher.

The American Journal of Progressive Therapeutics. Herausgegeben von H. Preston Pratt, M. D. Verlag der American X-Ray Publishing Co., Chicago.

Die vorliegende Zeitschrift stellt eine Verschmelzung des American X-Ray Journal und des Archives of Electrology and Radiology dar; sie will u. a. eine Sammelstätte für Röntgen-, Radio- und Phototherapie bilden. Karl Schaum.

O. Schott. Über eine neue Ultraviolett-Quecksilberlampe. Uviol-Lampe. Mitteilungen aus dem Glaswerk Schott & Gen., Jena.

Die Lampe ist aus Ultraviolett-durchlässigem Glase nach E. Zschimmer hergestellt; die Durchlässigkeit geht bis 250 $\mu\mu$, während bekanntlich andere Gläser, z. B. das Thüringer Glas, schon bei 300 $\mu\mu$ stark absorbieren. Je nach der zu verwendenden Klemmspannung hat die Glasröhre der Lampe ein Lumen von 8—30 mm und eine Länge von 20 bis 130 cm. Die an den Enden eingeschmolzenen Platindrähte tragen Kohlenknöpfe; die Quecksilberfüllung beträgt 50—150 g; die Lampe wird durch „Kippzündung" in Betrieb gesetzt. Die Ökonomie ist im günstigsten Fall 0,64 Watt pro Stunde; die Kosten einer Hefnerkerzenstunde betragen ca. 0,025 Pf. — Die chemischen und besonders physiologischen Wirkungen des von der Uviol-Lampe emittierten kurzwelligen Lichtes werden unter Berücksichtigung therapeutischer Gesichtspunkte eingehend besprochen. Karl Schaum.

Preislisten etc.

Demonstrationsapparat für Funkentelegraphie, System „Telefunken". Illustrierter Prospekt der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, Berlin. Der Preis eines vollständigen Apparates (Geber, Empfänger und Luftleitersysteme) beträgt 350 Mk.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 5.

Berechnungen zur Sonnenstrahlung.

Von Ejnar Hertzsprung.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Temperatur der Sonne.

In „Smithsonian Miscellaneous Collections" XLV, 74; 1903 gibt Abbot in „Recent Studies of the Solar Constant of Radiation" neue Werte für die Energieverteilung im Sonnenspektrum außerhalb der Atmosphäre, und findet daraus in nicht näher beschriebener Weise $\lambda_{max} = \cdot 49$.

Da Zahlenwerte für die erwähnte Energieverteilung nicht gegeben sind, mußte ich die Werte aus der Kurve Pl. XXII ablesen.

Tabelle I.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
·4	7·55	·878	2·5	1·	−1·068	−1·068	1·
·5	9·51	·978	2·	·5	−·483	−·242	·25
·666..	5·89	·770	1·5	·	−·067	·	·
1·	2·72	·435	1·	−·5	·479	−·239	·25
2·	·39	−·409	·5	−1·	1·140	−1·140	1·
			Summe	·	·	−2·689	2·5

Es bedeutet hier:

I Wellenlänge des Lichtes in μ.

II Relative Energie im Gitterspektrum der Sonne außerhalb der Atmosphäre.

III = log II. VI = III + 5 log I + ·044.

IV = 1 : I. VII = V · VI.

V = IV − 1·5. VIII = V^2.

Hieraus findet man $\lambda_{max} = \dfrac{2{\cdot}689}{5 \cdot 2{\cdot}5 \cdot \log e} = {\cdot}495\ \mu$.

Aber für so kleine Werte des Exponenten $\frac{c_2}{T\lambda}$, wie sie hier vorkommen, reicht die Formel von Wien nicht aus.[1])

[1]) Die Formeln von Wien und Planck können bezw. geschrieben werden:

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5 e^{\frac{c_2}{\lambda T}}} \quad \text{und:} \quad E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)}.$$

Vergl. E. Pringsheim, d. Z. 1. 391. 1903.

Wir müssen fragen: Welcher Wert für c_2/T in der Planckschen Formel gibt die bestmögliche Übereinstimmung mit den gefundenen relativen Energieintensitäten E_λ?

Wenn wir log E_λ als beobachtet betrachten, findet man, daß $c_2/T = 2{\cdot}3$ das Minimum von Σ (beob.—ber.)^2 geben wird. Für den schwarzen Körper würde dieses c_2/T einer absolute Temperatur von 6340° entsprechen.

Tabelle II.

I	II	III$_a$	IV$_a$	V$_a$
·4	−1·068	−1·076	·007	·00005
·5	−·483	−·538	·054	·00296
·666..	−·066	·	−·066	·00441
1·	·479	·538	−·059	·00350
2·	1·140	1·076	·064	·00410
Summe	·	·	·	·01502
I	II	III$_b$	IV$_b$	V$_b$
·4	−1·068	−1·044	−·025	·00061
·5	−·483	−·541	·058	·00335
·666..	−·066	−·032	−·034	·00117
1·	·479	·499	−·021	·00042
2·	1·140	1·118	·022	·00047
Summe	·	·	·	·00602

I Wellenlänge des Lichtes in μ.

II Beobachtete log $E_\lambda \lambda^5$.

III Berechnete log $E_\lambda \lambda^5$; III$_a$ aus Wiens Formel für $\lambda_{max} = {\cdot}495$; III$_b$ aus Plancks Formel für $c_2/T = 2{\cdot}3$.

IV = II—III. V = IV^2.

Aus den beiden Summen ΣV_a und ΣV_b sieht man, daß die beobachteten Logarithmen der relativen Energieintensitäten in nähere Übereinstimmung mit der Planckschen als mit der Wienschen Formel gebracht werden können.

Wenn wir die Sonnenkonstante unter der Voraussetzung berechnen, daß die Sonne wie ein schwarzer Körper mit $c_2/T = 2{\cdot}3$ strahlt, finden wir:[1])

$$60 \cdot 1{\cdot}277 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{14580}{2{\cdot}3}\right)^4 \sin^2 \varrho = 2{\cdot}64 \frac{\text{gr cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}},$$

wo ϱ der anguläre Sonnenradius bedeutet.

Aus den 25 beobachteten Werten dieser „Konstante", welche Langley in Phil. Mag. 8, 86; 1904 gibt[2]), findet man im Mittel

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. 746. 1898.

2) Es wäre sehr interessant zu sehen, ob der c_2/T Wert der exterrestren Sonne eine Veränderlichkeit zeigt, welche der von Langley angezeigten der Sonnenkonstante folgt.

2·09 ± ·13 gr cal/cm²·min, wo ± ·13 die mittlere Abweichung der einzelnen Beobachtung vom Mittel ist.

Berechnen wir für die Sonne als schwarzen Körper c_2/T aus der gefundenen Sonnenkonstante 2·1 gr cal/cm²·min, so finden wir $c_2/T = 2{\cdot}44$.

Wir können somit sagen:

Die Strahlung der Sonne außerhalb der Atmosphäre entspricht annähernd, sowohl qualitativ als quantitativ, der eines schwarzen Körpers mit $c_2/T = 2{\cdot}3 - - 2{\cdot}4$.

Die Arbeit Verys „Absorption of Solar Atmosphere“[1]) ermöglicht uns in Verbindung mit der bekannten spektralen Energieverteilung im Licht der Sonne, nachdem es deren Atmosphäre durchsetzt hat, ein Urteil über die Strahlung der hier betrachteten inneren Oberfläche der Sonne zu bilden.

Tabelle III.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
·416	·710	·149	·200	·698	·922	1·769	1·739	·030
·468	·764	·117	·258	·588	·975	1·681	1·643	·038
·550	·816	·088	·345	·462	·914	1·464	1·487	−·023
·615	·846	·073	·400	·398	·825	1·295	1·365	−·070
·781	·884	·054	·450	·347	·659	1·059	1·076	−·017
1·01	·898	·047	·540	·268	·417	·731	·731	−·000
1·50	·942	·026	·638	·195	−·028	·193	·153	·040

I Wellenlänge des Lichtes in μ.

II Verhältnis zwischen dem Licht, welches uns wirklich zugeschickt wird und dem, welches wir erhielten, falls die ganze Sonnenscheibe ebensogut, wie ihr zentrales Gebiet strahlte.

III = − log II.

IV Bruchteil des Lichtes, welches durch eine Atmosphärenhöhe der Sonne geht.

V = − log IV.

VI Logar. der relativen Energieintensität im Gitterspektrum der Sonne außerhalb der Atmosphäre.

VII = VI + III + V, d. h. Logar. der rel. E_λ der inneren Oberfläche der Sonne.

VIII Log. rel. E_λ berechnet nach der Planckschen Formel mit $c_2/T = 1{\cdot}3$.

IX = VII − VIII.

Der Wert von c_2/T, welcher in die Plancksche Formel einge-

1) Astrophys. Journ. XVI, 73; 1902 Sept.

setzt, die beste Übereinstimmung mit den Zahlen der Säule VII ermöglicht, ist nach kl. Q. gleich 1·3 gefunden worden.

Wenn wir die Sonnenkonstante unter der Voraussetzung berechnen, daß diese innere Oberfläche der Sonne als ein schwarzer

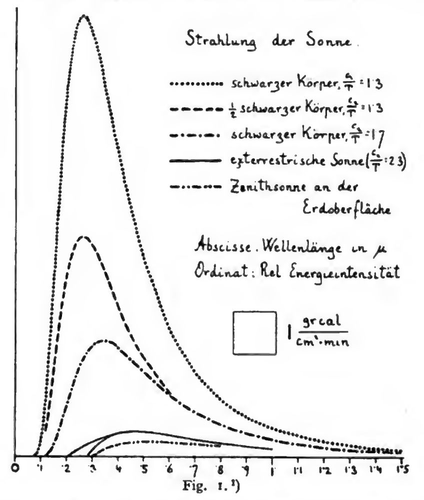


Fig. 1.[1])

Körper mit $c_2/T = 1 \cdot 3$ strahlt, finden wir, daß nach Absorption in der Sonnenatmosphäre 4·2 gr cal/cm^2 · min übrig sein werden, oder zweimal zu viel.

---

1) Die Zweiteilung der vollausgezogenen Kurve bei den kürzeren Wellenlängen ist so zu verstehen, daß der obere Zweig $c_2/T = 2 \cdot 3$ entspricht, während der untere die Vermutung Verys (l. c.) andeutet, daß das Licht schon in der Sonnenatmosphäre selbst praktisch bis fast zu derselben Wellenlänge (*c.* ·29 μ), wie in der Erdatmosphäre vernichtet wird. Wenn auch diese Ergebnisse noch recht unsicher sind, ist doch ersichtlich, daß die Wirkung der Atm. der Sonne auf ihre Strahlung sehr beträchtlich ist, und zwar wird das Resultat annähernd dasselbe als für eine nackte „schwarze" Sonne niederer Temperatur. Bei mehreren Doppelsternen hat es sich gezeigt, daß der kleinere der blauere ist. Dies könnte vielleicht darauf beruhen, daß der große Stern den Hauptteil der Atm. an sich hält und deshalb nicht blauer strahlen kann, so daß in einem gewissen Stadium der Entwickelung das erwähnte Verhältnis auftritt. — Denkt man sich alle Sterne ohne Atm. auf dieselbe Temperatur gebracht, so würden die roten sehr viel heller werden. Wenn nun die durchschnittliche Eigenbewegung der Sonne von den letzterwähnten Sternen aus gesehen nicht so groß ist, wie man demnach erwarten sollte, liegt die Vermutung nahe, die roten Sterne wären im allgemeinen größer als die blauen?

Wenn wir aber fragen, mit welchem c_2/T die innere Oberfläche der Sonne als ein schwarzer Körper strahlen müßte, damit, bei der bekannten Absorption der Sonnenatmosphäre, die Sonnenkonstante $2 \cdot 1$ gr cal/cm² · min sein würde, finden wir $c_2/T = 1 \cdot 7$.

(Um die beiden Ergebnisse zu erklären, könnten wir annehmen, daß die innere Oberfläche der Sonne als ein „grauer" Körper mit der halben Intensität von der eines schwarzen Körpers mit $c_2/T = 1 \cdot 3$ strahlte.)

Die Temperatur der betrachteten inneren Oberfläche der Sonne mag hiernach zu 10 ± 1 Tausend Grad geschätzt werden.

Zur Illustration dieser Verhältnisse mag Figur 1 dienen.

II. Stärke des Sonnenlichtes in Meterhefnerkerzen.

Da wir für die folgende Berechnung die Energieverteilung im Spektrum der Hefnerlampe gebrauchen, wollen wir zuerst diese Frage betrachten.

Ångström[1]) fand für c_2/T im sichtbaren Spektrum der Hefnerlampe den Wert $7 \cdot 85$. Unter bestimmter Voraussetzung über das relative Gewicht der beobachteten Größen, deren Berechtigung nicht ausgeschlossen erschien, berechnete ich[2]) aber aus den Zahlen Angströms $c_2/T = 7 \cdot 58$.

Mittels der neuen Werten der Energieverteilung im exterrestren Sonnenspektrum und der Absorption[3]) des Lichtes in der Erdatmo-

1) Acta Reg. Soc. Upsal. 1903; Phys. Rev. **17**, 302, 1903; Ph. Z. **5**, 456, 1904.

2) Ph. Z. **5**, 634, 1904.

3) Der Ausdruck „Absorption" ist hier insofern verfehlt, als die Hauptschwächung des direkten Sonnenlichtes durch Zerstreuung an kleinen schwebenden Teilchen erfolgt, welches zerstreutes Licht uns zum großen Teile indirekt erreicht. Bei vollkommen staubfreier Atmosphäre könnte man sogar annehmen, daß die Sonne bei abnehmender Höhe blauer werden würde, wegen der Absorptionsstreifen in der Nähe der *D*-Linie (vergl. Langley, Astroph. J. l. c.).

Scheiner sagt (Strahlung und Temperatur der Sonne S. 10; 1899), daß die im sichtbaren Teile des Sonnenspektrums gefundenen Durchlässigkeitskoëffizienten der Atmosphäre sich ungezwungen bis zu einer bei etwa $\cdot 29\mu$ liegenden Grenze extrapolieren lassen. Demnach könnte man aus dem Zusammenfallen dieser wirklich gefundenen Grenze des Sonnenspektrums mit der vom Ozon bedingten (E. Meyer, Drudes Ann. (4) **12.** S. 849; 1903) nicht auf Ozongehalt der Atmosphäre schließen. Wenn schon die bei Figur 1 erwähnte Vermutung Verys richtig sein sollte, dürfte doch der Umstand, daß das Spektrum des blaueren Sternes Wega bei derselben Wellenlänge von $\cdot 29\mu$ begrenzt zu sein scheint (Will. Huggins, Proc. Roy. Soc. **46.** S. 133; 1890) darauf hinweisen, die Ursache dieser Grenze in der Erdatmosphäre zu suchen. Ein Schluß auf Ozongehalt der Atmosphäre aus Absorptionsmessungen ist erst nach der Arbeit Ångströms im ultraroten Sonnenspektrum (Archiv f. Math. Astr. och Fysik **1.** S. 347, 395; Upsala 1904) gestattet.

sphäre[1]) in Verbindung mit den früher[2]) benutzten spektralen Vergleichswerte des Sonnen- und Hefnerlichtes von Else Köttgen[3]) habe ich den c_2/T Wert der Hefnerlampe wieder berechnet und 7·32 gefunden. Den mittleren Fehler dieses Wertes würde ich auf $\pm$ ·3 schätzen, falls man annehmen dürfte, daß das von Else Köttgen mit dem Hefnerlichte verglichene Sonnenlicht von der Qualität gewesen ist, welche man mittels Langleys erwähnten Bestimmungen der Erdatmosphärenabsorption ableitet. Eher könnte man vielleicht annehmen, daß die Sonne von Else Köttgen etwas rötlicher gewesen wäre, was im Gegensatze zu der Annahme von Tumlirz[4]) eine + Korrektion des berechneten c_2/T Wertes zur Folge haben müßte.

Im ganzen glaube ich den c_2/T Wert des sichtbaren Spektrums der Hefnerlampe gleich $7{\cdot}5 \pm {\cdot}3$ (d. h. mit einem mittleren Fehler von ca. 4 %) setzen zu dürfen, wobei zu erinnern bleibt, daß die bisherigen Messungen wesentliche Abweichungen[5]) von der angenommenen Wienschen Formel nicht ausschließen.

Tabelle IV.

Logarithmen der relativen Energieintensitäten im Gitterspektrum nach der Wien-Planckschen Formel für $c_2/T = 7{\cdot}5$ berechnet.

·3	·757	·4	2·847	·5	3·991	·6	4·681	·7	5·121
·31	1·036	·41	2·992	·51	4·075	·61	4·734	·71	5·156
·32	1·296	·42	3·120	·52	4·156	·62	4·784	·72	5·189
·33	1·537	·43	3·258	·53	4·233	·63	4·832	·73	5·221
·34	1·763	·44	3·380	·54	4·306	·64	4·880	·74	5·252
·35	1·973	·45	3·496	·55	4·376	·65	4·924	·75	5·282
·36	2·171	·46	3·605	·56	4·443	·66	4·967	·76	5·310
·37	2·356	·47	3·709	·57	4·506	·67	5·008	·77	5·337
·38	2·530	·48	3·808	·58	4·567	·68	5·047	·78	5·364
·39	2·693	·49	3·902	·59	4·625	·69	5·087	·79	5·389
·4	2·847	·5	3·991	·6	4·681	·7	5·121	·8	5·413

Ångström fand (l. c.), daß die Meterhefnerkerze zwischen den Wellenlängen ·5 und ·75 μ $18 \cdot 10^{-8}$ gr cal/cm² · sec gibt.

Für das Sonnenlicht außerhalb der Atmosphäre finden wir, daß in demselben Intervall der Wellenlängen ein Bruchteil ·287 der ganzen Energie liegt, oder, wenn wir die Sonnenkonstante zu 2·1 gr cal/cm² · min annehmen, $\cdot 287 \cdot 2{\cdot}1 : 60 = \cdot 010$ gr cal/cm² · sec.

1) Phil. Mag. **8**, 78, 1904 Juli.
2) Ph. Z. **5**, 34, 1904.
3) Wied. Ann. **53**, 809, 1894.
4) Ph. Z. **5**, 156, 1904.
5) Vergl. E. Nichols Phys. Rev. **13**. S. 65, 129. 1901. E. Blaker, ibid. S. 345; E. Nichols and E. Blaker, ibid. S. 378.

Die in Tabelle V gegebenen log E_λ für Meterhefnerkerze und Sonnenlicht entsprechen diesem Verhältnis $18 \cdot 10^{-8} : \cdot 01$ der Energien zwischen den Wellenlängen ·5 und ·75 μ.

Tabelle V.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
·4	2·85	9·67	1·07	3·92	10·74	1	55
·45	3·50	9·77	1·26	4·76	11·03	6	106
·5	3·99	9·78	1·68	5·67	11·46	47	288
·55	4·38	9·71	2·17	6·55	11·88	352	764
·6	4·68	9·65	2·16	6·84	11·81	693	640
·65	4·92	9·59	1·47	6·39	11·06	248	114
·7	5·12	9·54	·26	5·38	9·80	24	6
·75	5·28	9·49	−1·5	3·78	7·99	1	

I Wellenlänge des Lichtes in μ.

II und III Log. der rel. E_λ bezw. der Meterhefnerkerze und des exterrestren Sonnenlichtes.

IV Log. der rel. Energieempfindlichkeiten des Auges.

V = II + IV. VII = Num. V · 10^{-4}.

VI = III + IV. VIII = Num. VI · 10^{-9}.

Aus dem Verhältnis der beiden Arealen von VII und VIII finden wir die Beleuchtungsstärke des Sonnenlichtes außerhalb der Atmosphäre gleich etwa 150000 Meterhefnerkerzen.

In derselben Weise berechnet man leicht nach Reduktion für die Absorption in der Erdatmosphäre[1]) die Beleuchtungsstärke der Zenithsonne zu ca. 100000 M. H. K. und die der Sonne von 30° Höhe zu etwa 65--70000 M. H. K.[2])

Diese Ergebnisse können aber auf keine große Genauigkeit Anspruch erheben. Vielmehr sollte im obenstehenden eine Relation angegeben werden, welche zwischen Größen stattfinden muß, die sehr schwierig zu messen sind.

Lummer und Pringsheim geben u. a. an, daß ein schwarzer Körper von 1708° abs. 6·35 Hefnerkerzen pro qcm ausstrahlt.

1) S. P. Langley, Phil. Mag. (8) 8. S. 78. 1904. Mittelwerte aus 17 klaren Tagen.

2) Auf die Arbeit von K. Schaum d. Zeitschr. II, 389, 1904, mag in diesem Zusammenhange hingewiesen werden. Vergl. außerdem: C. Michalke, Unters. über d. Extinktion des Sonnenlichtes i. d. Atm. Diss. Breslau 1886. Auszug in Astr. Nachr. Nr. 2691. Ch. Fabry, Comparaison de la Lumière du Soleil avec celle des Etoiles, Ct. r. de l'Ass. Franç. pour l'Avanc. d. Sc. Congrès d'Angers 1903, pag. 255. J. Scheiner, Strahlung und Temperatur der Sonne, Leipzig, 1899. C. Masch, Intensität und atm. Absorption aktinischer Sonnenstrahlung. Diss. Kiel 1901. — Als Mittel aus den besten optischen Bestimmungen mag vorläufig für die exterrestre Sonne rund 100000 Meterhefnerkerzen angenommen werden.

Sowohl für den schwarzen Körper von 1708° abs. als für die exterrestre Sonne kennen wir die absoluten Werte der spektralen Energieintensitäten. Durch Kombination dieser Werte mit den von mir benutzten spektr. Energieempfindlichkeiten des Auges (deren Maximum eher zu weit gegen Rot gewählt worden ist) findet man das Verhältnis der „optischen" Ausstrahlungen pro Flächeneinheit für Sonne und schwarzen Körper von 1708° abs., und daraus berechnet sich weiter die Beleuchtungshelligkeit der exterrestren Sonne zu c. 270000 Meterhefnerkerzen. Es scheint demnach, daß die erwähnten Werte von Lummer und Pringsheim nicht mit der von Ångström gefundenen Strahlungsquantität $18 \cdot 10^{-8}$ gr cal/cm²·sec für die Meterhefnerlampe zwischen den Wellenlängen ·5 und ·75 μ in Einklang gebracht werden kann.

Wir haben gefunden, daß die Strahlung der exterrestren Sonne etwa $c_2/T = 2{\cdot}3$ entspricht. In der oben erwähnten Arbeit Langleys finden sich die von einer senkrechten Atmosphärenhöhe durchgelassenen Bruchteile des Lichtes für verschiedene Wellenlängen an 17 einzelnen Tagen angegeben.

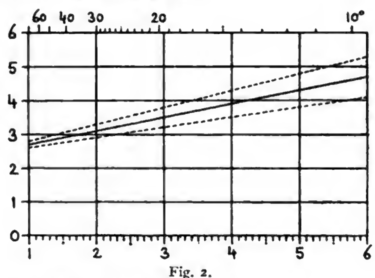


Fig. 2.

Abscisse: Cosecans der Sonnenhöhe.

Ordinate: c_2/T Wert des sichtbaren Sonnenspektrums.

Hieraus läßt sich berechnen, daß der Qualitätswert c_2/T des sichtbaren Lichtes von ·4 bis ·7 μ beim Passieren durch eine Atmosphärenhöhe um $\cdot 4 \pm \cdot 1$ erhöht wird, wo $\pm \cdot 1$ die mittlere Abweichung des einzelnen von den ausgewählten Tagen vom Durchschnitt angibt.

Dementsprechend ist in Figur 2 die Veränderung des c_2/T Wertes im sichtbaren Teile des Sonnenspektrums mit der Sonnen-

höhe schätzungsweise für klare Tage graphisch dargestellt. Die punktierten Linien deuten die mittlere Abweichung an. Man sieht so, daß die Wintersonne unserer Breiten in roher Annäherung etwa $\frac{c_2}{T} = 4$ oder dem brennenden Magnesium entspricht. Besonders bei so niedriger Sonne spielt aber bekanntlich das Licht des Himmels eine bedeutende Rolle, so daß das gesamte Tageslicht viel blauer wird.

(Eingegangen am 12. April 1905.)

Die Bogenspektren von Samarium und Tantal.

Von Christian Rütten und Hugo Morsch.

(Auszug aus den Bonner Dissertationen.)

Zu den vorliegenden Arbeiten stellte uns Herr Prof. Dr. H. Kayser sehr reine Präparate zur Verfügung und zwar Samariumoxalat, hergestellt von Dr. Drossbach, und Kaliumtantalfluorid von Dr. R. Böhm. Die Aufnahmen wurden an einem Rowlandschen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius mit 16000 Linien pro Inch gemacht. Über die Aufstellung dieses Gitters hat Dr. Konen seinerzeit eingehend berichtet. (H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. I. S. 325. 1903.) In allen Fällen wurde in der ersten Ordnung auf Schleußners Gelatine-Emulsionsplatten photographiert. Als Vergleichsspektrum wurden die Linien des Eisenspektrums benutzt, die über die eine Hälfte der Spektren photographiert wurden. Als Normalen dienten bis zur Wellenlänge 4494 die von Prof. Kayser angegebenen Eisennormalen, darüber hinaus Eisenlinien aus dem Rowlandschen Sonnenatlas. Zur Ausmessung der Platten diente die nach Angabe von Prof. Kayser konstruierte Teilmaschine. (Vergl. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. Bd. I. S. 725.) Der mögliche Fehler bei Angabe der Wellenlängen wird 0,01 A.E. wohl kaum übersteigen, sogar durchweg kleiner sein.

In den folgenden Zusammenstellungen der beiden Linienspektren sind sämtliche von uns gemessenen Linien angeführt, mit Ausnahme von einigen recht starken Calcium-, Silicium- und Aluminiumlinien, die ja in jedem Spektrum wiederkehren, sofern als Elektroden Kohlestäbe benutzt werden. Beim Aussuchen und Bestimmen der Linien wobei die peinlichste Sorgfalt obwaltete, wurden die von uns gefundenen Zahlen mit folgenden Tabellen verglichen:

Exner und Haschek (E), Die Wellenlängen der Bogenspektren.
Rowland (Rowl), Sonnenatlas.
Kayser (Ky), Die Spektren von Yttrium und Ytterbium.
Bertram (Btr), Das Spektrum von Neodym.
Wolff (Wo), Das Spektrum von Lanthan.
Morsch (M), Das Spektrum von Tantal.
Rütten (Rü), Das Spektrum von Samarium.

Die eingeklammerten Zeichen sind in den Tabellen als Abkürzungen für die betreffenden Namen gebraucht. Die fünf zuletzt genannten Arbeiten wurden im hiesigen physikalischen Institut unter denselben Bedingungen angefertigt, d. h. die Aufnahmen wurden an demselben Gitter bei gleicher Stromstärke und möglichst gleicher Expositionszeit hergestellt und dann nach derselben Methode ausgemessen. Dieselben sind deshalb zu einem Vergleich untereinander besonders geeignet.

Tabelle I. Samarium.

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
2529,259	2		2777,915	1	
32,449	1		79,316	1	
88,770	1		86,726	2	
2610,135	1		89,485	1	
22,982	1		96,720	1	
27,869	1		96,833	2	E [1])
40,350	1		96,989	2	
42,914	1		2807,445	2	
49,216	1		09,544	3	E
57,712	1		09,812	1	Gd. nach E u. H
75,216	1		10,952	2	E
88,683	1	Ru?	14,020	1	
90,973	1	Ru?	17,296	2	
93,414	2	Ru?	21,078	1	
93,812	1		27,419	1	?
2703,641	1		29,313	1	
08,038	2	Ru?	31,068	1	E
09,483	—	? Os? Fe? sehr schwach	31,787	1	
32,532	1	?	35,301	1	sehr schwach
39,953	1		40,900	1	sehr schwach
48,793	1	? Yb?	47,630	2	Sm? eher Yb. Ky 627$_3$ [2])
62,362	1	?	48,403	1	
67,941	2		48,948	1	
73,843	1		51,446	1	

1) Ein „E" bedeutet, daß Exner und Haschek diese Linie als Sm gemessen haben.

2) Die angehängte „3" bedeutet, daß diese Linie die Intensität 3 hat. Für die Folge werde ich mich immer dieser Schreibweise bedienen.

λ	I	Bemerkungen
2856,251	1	Sm? s. schwach, vielleicht Fe
57,705	1	
60,313	1	Sm? auf Fe gelegen
61,470	1	eher Yb 476_2 bei Prof. Ky.
61,727	1	
63,331	1	schwach
65,641	1	
66,215	2	E
66,326	1	
68,563	3	E
72,271	1	
80,262	1	
81,473	2	
83,219	2	
89,206	2	
91,454	2	E
92,385	1	
92,759	1	
93,432	1	Sm? vielleicht Fe
94,172	1	
97,193	1	sehr schwach
98,073	1	sehr schwach
2902,494	1	
05,157	1	sehr schwach
05,461	1	Gd? sehr schwach
06,779	1	
07,351	1	Ir?? Verunreinigung?
07,977	1	
08,095	2	
10,386	3	E
11,827	1	
14,808	1	
17,743	1	
24,113	2	?
24,758	2	
27,216	1	
30,929	1	Fe? Ky Fe 929? Verunrein.?
36,005	1	
37,586	1	
43,747	2	
44,290	1	?
52,331	1	
52,647	1	
53,300	1	
55,032	1	
62,869	1	
69,127	1	
71,036	1	
74,705	1	Y. Ky 710_3
77,186	1	
80,284	1	Gd?
84,364	1	Gd? nach Ky Y 376_4
97,070	1	Y Ky 069_3
99,174	2	Sm? od. Verunreinigung Gd?
3002,609	3	Ni? Sm?
03,738	3	?
06,275	1	
3008,939	1	? vielleicht Fe?
10,250	1	Gd? Ky Y 255_1
27,715	1	Y jedenfalls Y
32,965	1	Gd
34,173	1	Gd
39,230	1	E
47,051	1	E
65,894	1	E
66,129	1	E
71,394	1	E
82,118	1	Gd
86,552	1	E
96,780	1	E
96,984	1	E
3100,604	1	Gd. Ky Gd. 607
02,405	1	E
06,629	1	schwach E
10,305	1	E
15,155	1	E
17,832	1	E
36,412	3	E
39,484	1	E Ky Ru 493. Verunr.?
40,088	2	E
40,499	1	E unscharf
43,413	1	E sehr schwach
45,955	1	E durchaus schwach
47,305	1	E
52,210	3	E
52,639	2	Gd
56,640	1	Ed. Ky 652. Gd
62,260	1	E
62,410	1	E
69,985	2	E
70,318	2	E
77,960	1	? sehr schwach, wohl Verunr.
78,235	1	E
84,026	3	E
85,519	1	? W 505_1 u.
86,135	1	E
86,393	1	E
87,116	2	E
87,326	2	E vielleicht Gd. Ky 321_2?
87,897	2	E
88,827	1	E
93,125	2	? E. W 130_2, wohl Koinzidenz
95,732	1	Y Ky Y 741_7
96,293	2	E
3200,405	1	Y schwach Ky Y 386_5
01,916	1	E
03,436	1	Y Ky 450_3
05,014	1	E
07,296	3	E
08,280	2	E
11,845	3	E
12,979	1	? Btr 988_1
15,374	2	E Ky 377_3 Gd?
15,716	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3216,813	1	Y Ky 812_6	3290,410	1	? sehr schwach
16,962	2	E	90,515	1	E
18,155	1	E	90,773	1	E
18,727	1	E	93,492	2	E
23,446	1	E Ky E_3, fremd?	93,652	1	? sehr schwach
24,367	1	E	93,925	1	? fremd
26,970	2	E M 979. Ta	95,570	3	E
28,609	2	E	95,939	3	E
28,899	2	E	98,230	4	E
30,674	3	E	3300,235	1	
31,643	3	E	01,104	2	E
32,068	2	E	01,804	2	E
32,755	1	E	02,217	1	E
33,797	1	E	04,649	3	E
34,548	1	E	05,311	3	E
36,754	3	E	06,476	4	E
37,324	1		06,741	2	E
38,007	1	E	07,144	4	E
39,774	3	E	09,053	1	E
41,278	3	E	09,645	1	E
41,703	2	E	10,454	1	E sehr schwach
42,160	1	E Btr 186_1, M 176_3. Verun.?	10,788	3	E
42,398	2	Y Ky 408_7	12,542	3	nach E Ky 544. Er. oder Sc
42,610	1	? fremd?	16,707	3	E
44,804	1	E	17,985	1	E
45,289	1	? wohl fremd?	19,251	1	E
45,891	1	E	19,687	1	E
46,979	1	E	20,283	3	E
48,252	1	E schwach	20,714	1	E
49,865	2	E	21,307	3	E
50,010	1	E	23,896	3	E auf Eisen
50,490	3	E M 493_2 Ta	25,387	2	E
53,134	1	E	25,604	2	E
53,520	2	E	28,014	3	nach Exner Sm $28,05_2$. Ky
54,062	3	E	29,745	1	E [Y 013_6
54,496	4	E	31,507	1	fremd, jedenf. Gd. Ky 503_6
54,867	1	E	32,827	1	E
55,750	1	E	33,765	2	E
58,374	1	E	35,163	1	E
62,396	2	E	36,254	2	E
65,064	2	E	40,710	4	E
70,612	1	E	41,559	1	E
70,802	1	E	43,625	2	E
71,348	1	E	43,771	1	E Btr 786, schwach
72,599	1	E	44,484	3	E
72,721	1	E	46,481	1	E
72,929	2	E	47,038	1	E
73,447	1	? unscharf nach Rot, fremd?	47,429	2	E
73,606	3	E	48,815	3	E
75,993	1	E	49,954	1	? W 948 Verunreinigung
76,870	3	E	50,605	2	Gd nach E 63_8
78,998	2	E	51,007	3	E
80,968	1	?	51,403	1	E
85,789	2	E	54,317	2	E
86,354	3	E	54,853	2	E
86,857	1	Er. Exner u. Haschek 88. Er.	58,400	1	? E
89,503	1	Yb Ky 497_{15}r.	58,753	2	Gd. nach E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3360,779	1	E	3449,695	1	E
61,562	1	E	52,914	1	E
62,372	2	? Ky Y 381_3, Gd?	53,365	1	fremd?
64,039	1	E	53,691	3	E
64,908	1	? nach Exner Sam Ky Y 923_2	55,105	2	E
66,011	5	E	56,259	1	E
67,401	2	E	58,054	1	E
68,702	3	E	59,336	1	E
69,171	2	E	59,548	1	E
69,589	2	E	61,271	3	E
70,721	2	E	61,539	1	E
71,147	1	? schwach	62,826	1	E
71,343	3	E	63,330	1	E sehr schwach
73,908	1	? schwach	64,203	1	E
76,619	2	E fremd? Yb 637? M 614_2	64,564	1	E
76,952	1	? [Ta	67,417	1	? fremd?
77,945	1	E	68,008	1	nach Exner, Ky Y 028_3?
78,440	1	E	74,100	1	E
78,680	1	E	75,273	1	?
82,534	4	E	79,278	1	E auf einer Platte nicht
84,793	4	E	80,393	1	E [sichtbar
85,068	1	? E sehr schwach u. unscharf	80,701	2	E
85,528	1	E	81,430	1	? Gd?
87,192	1	E	81,948	1	? Gd?
87,793	1	E	82,840	1	E
89,460	3	Btr 461_2, wohl zufällige	85,940	1	? wohl fremd
91,245	1	? [Koinzidenz	87,547	2	E
96,321	3	E	92,761	1	E fremd
97,894	1	E W 882_1u.	93,747	2	E
99,974	1	E	94,564	1	Gd?
3402,596	3	E	96,054	1	E
03,222	2	E	99,975	3	E
07,927	1	? fremd	3500,677	2	E
08,791	4	E	01,376	1	E
14,036	1	E	03,427	1	E
15,090	1	E	04,356	1	E
17,111	1	schwach C?	05,653	1	Gd?
18,282	2	E	06,984	1	E
18,645	4	E auf Eisen	07,232	1	E
19,905	2	E	11,365	2	E nach Ky Y 354_3
20,641	1	E	11,736	1	E
22,623	2	Gd Exner 62_{10}	13,064	1	nach E W 064_3 La Ky
24,912	2	E	13,200	1	E schwach [(036_3)?
25,386	1	E	18,204	1	E
26,332	1	E M 337, Ta	18,445	1	E
28,105	1	E	23,239	1	E
29,886	1	E	24,692	3	E
32,773	1	fremd?	25,654	1	E
33,811	1	E	27,024	1	E
35,401	1	E	30,741	2	E
37,235	2	E	31,858	2	Ho? fremd
37,753	1	E	32,707	2	E
38,196	1	E	34,710	1	E wohl fremd; 713_2 W La
39,351	1	? Gd? E 37_8, Btr 344_2	35,065	1	E [695_2 Btr 704_2 M Ta
39,745	1	E sehr schwach, fremd	35,794	3	E
40,637	3	E auf Eisen	36,170	1	Ho?
44,754	1	E	37,042	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3538,983	1	E 969, Btr	3633,266	1	Y Ky 267_4
42,596	1	E	34,428	5	E Btr 443_5; wohl Koinzidenz
45,097	1	? W 095_3; Btr 088_4, M 106,	35,066	3	E
45,950	2	Gd fremd [Ta	36,238	2	E
49,156	1	Y Ky 153_7	36,359	1	E auf einer Platte nicht
49,510	1	Gd Btr 503_1	38,904	3	E [sichtbar
50,356	1	Ho? Btr 352	39,412	1	nach E; Y 422_2 Ky
52,442	1	E	39,546	1	E
54,290	2	E	42,893	2	E
56,884	2	E	45,512	5	E
57,515	2	E	46,004	2	E unscharf nach Rot
59,240	3	E M 238_2 Ta, Btr 224,	46,344	2	Gd? Y 363_2 Ky; fremd
60,410	1	E [wohl gemeins. Verunr.	47,427	1	E
61,728	2	E	49,666	4	E W 663_2 La; Koinzidenz
63,946	1	? W 943_3; Btr 942_2; Verunr.	50,327	3	E W 328_3 La; Koinzidenz
66,246	1	? W 254_2; fremd. Btr 245_2	51,137	2	E
66,974	1	E	52,359	1	? Sm
68,409	8	E	54,784	1	Gd. Exner, Ky Y 796_2?
71,216	1	E Btr 266_1?	54,996	1	E
77,928	2	E	56,359	3	E
81,080	2	E	57,450	1	? M 454 Ta; fremd
81,991	1	E; W 994_2, M 987_1, Btr	59,756	1	E
82,810	1	E Btr 801_1? [979; gem. Ver.	61,502	5	E
83,533	2	E	62,405	3	E Btr 400_4. Koinzidenz
84,398	2	E	62,830	2	E
87,598	2	E	63,042	3	E
91,894	1	E	64,748	2	Y Ky 744_8
92,743	9	E Btr 736_6, wohl Koinzidenz	68,068	3	E
93,034	1	Y Ky 071_5, Rowland 040	70,653	1	Btr 670_1
93,552	2	E	70,812	3	} Exner nur 1 Linie
93,871	1	E	70,975	4	} $70,98_7$ viol.
98,071	1	E	72,360	1	E
3600,885	2	Y Ky 884_7	74,203	3	E
01,392	2	? Sm?	76,990	2	E
01,852	1	E	77,928	2	E
02,081	2	nach Exner; Ky Y 069_6	78,216	1	E
04,425	7	E	81,118	2	E
05,146	1	E	81,870	2	E
09,629	8	E	82,687	1	? Btr 657_1?
11,193	2	Y Ky 194_6	87,260	1	E nur auf einer Platte
12,569	1	nach Exner, Y 566_2. Ky?	88,023	1	[gemessen
13,703	2	E	88,597	2	? Cr? Eu? Verunreinigung
15,396	2	E	90,235	1	E
20,247	2	E	91,085	1	E
20,739	2	E	92,382	3	E
21,096	1	Y Ky 099_5	92,910	2	E
21,367	5	E	93,038	1	E auf einer Platte nicht
22,659	3	E	94,143	4	E [gefunden
23,475	2	E unscharf	94,456	2	E
26,659	1	E	94,961	1	Ho. Btr 947_3. Verunreinig.
27,153	4	E	97,873	1	Gd?
27,586	1	? Btr 560_1?	99,894	1	Gd
28,125	2	E	3700,333	1	E
29,372	1	E	00,747	2	E
29,628	1	? Sm?	01,080	2	E
30,835	2	E	01,697	2	E
31,265	5	E auf Eisen gelegen	05,193	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3706,915	3	E	3770,405	1	?
07,147	4	E auf einer starken Eisenlinie	70,885	1	E
08,565	3	E	71,516	2	E
08,813	3	E	71,912	1	? Btr 897_3. fremd
09,665	1	E	72,286	1	E
10,442	3	Y Ky 448_6 r.	72,806	2	E
11,020	2	E	73,542	2	E
11,701	3	E	74,477	3	E Ky Y 494_5?
12,905	3	E	74,828	2	E
13,708	1	Gd? W 696_7 La	76,165	1	E Yb?
17,638	1	? Gd fremd	77,234	1	E
19,036	4	E	78,017	2	E Btr 018_4 Koinzidenz?
20,719	1	E Btr 702_5. fremd?	78,292	4	E
21,173	1	?	80,297	1	? C?
22,003	4	E	80,614	1	E
24,165	1	E	80,908	3	E
25,053	4	E Btr. 036_4. Koinzidenz	81,071	3	E
26,393	1	E	81,789	1	E Btr 783_3. fremd?
26,965	1	E	82,573	1	E
27,513	1	E	83,219	1	E
28,617	4	E	83,496	2	E
29,070	1	E	83,659	2	E Btr 650_4. fremd?
29,910	2	E	83,992	1	E
31,419	4	E Btr 393_4. Koinzidenz	85,488	2	E Btr 505_3. Koinzidenz
36,118	5	E	87,324	3	E
37,284	4	E	88,300	3	E Btr 309_5. Koinzidenz
37,614	4	E	88,613	1	? Btr 614_4. Verunreinigung
38,448	3	E } Wegen darauf lieg. Fe-	88,835	1	Y Ky 839_5
39,287	7	E } Linien nicht genau zu	90,629	1	Cr?
39,888	1	? [messen	90,936	1	E
41,433	4	E	91,436	1	E
42,007	1	? Btr 009_1 Verunreinigung	92,195	1	E
44,003	5	E	92,739	1	E Btr 729_4
45,705	5	E auf Eisen	94,132	3	E
47,777	4	E	94,496	1	E
48,768	2	E	96,300	1	E
50,327	1	? M 322_1 Ta Verunreinigung	97,431	1	E
50,806	1	E	97,895	3	E
52,375	1	? fremd?	99,703	4	E
53,230	1	E	3800,185	2	E
54,419	1	fremd, Btr 415_1	00,507	1	E
54,815	1	E	01,042	3	E
55,026	2		03,228	4	E Btr 223_5
55,449	3	E	04,100	1	E
56,550	2	E	04,849	1	E Yb?
56,670	1	E	05,775	2	E
57,692	3	E	08,071	1	E Btr 073 Koinzidenz
58,609	3	E auf Eisen	08,603	2	E
59,132	4	E	09,884	3	E
60,213	4	E	10,037	3	E
60,866	3	E	10,587	1	E
62,759	3	E	12,198	3	E
64,524	3	E	13,773	1	E
65,613	1	E	14,710	2	E
67,523	2	E	14,995	1	?
67,916	3	E	17,836	2	?
68,540	1	Gd	21,917	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3823,170	1	E	3913,505	1	E
23,941	2	Cy? Btr 940_3	13,753	1	E
24,325	2	E } Am Rande einer sehr	17,580	3	E
24,665	1	E } starken Fe-Linie	18,762	2	E
25,142	4	E	22,191	2	E
26,370	1	E	22,543	5	E
26,874	1	E	22,834	1	E
27,047	1	E	25,353	2	E Btr 345_2
27,507	1	E	28,411	6	E
29,570	1	E	30,635	2	E
30,460	3	E	33,097	2	Eu, fremd
31,662	3	E	35,321	1	E
33,981	3	E	35,924	4	E
34,734	2	E	37,203	2	E
36,662	2	E	38,573	1	E
39,090	2	E	39,781	1	E
40,596	4	E	42,013	6	E
43,665	3	E	43,363	5	E
43,941	2	E	44,845	1	Ho
44,655	1	E	46,654	4	Sm, E
46,138	1	E	47,975	3	E
47,681	2	E	48,258	4	E
48,961	2	E	50,482	1	Y Ky 499_5
49,167	2	E W 167_8 La. Koinzidenz	52,024	3	E
52,043	2	E	54,336	1	E
54,349	3	E	57,657	1	E
54,734	2	E	58,855	2	E
56,062	3	E Btr 053_2. Koinzidenz	59,671	3	E
58,059	1	E	61,938	2	E
60,767	1	Ni Ky 767	62,373	1	E breit und unscharf
62,205	1	E	63,155	4	E
62,399	1	E	64,237	1	E
65,323	1	E	66,212	5	E
71,938	3	E	66,474	1	E
73,353	1	E	67,842	5	E
75,335	2	E	70,659	5	E
75,705	2	E	71,512	8	E
77,347	1	E	72,116	2	E
80,885	3	E Btr 900_5	74,587	1	E
81,504	3	E Btr 498_4	74,806	3	E
82,663	2	E	75,359	2	E
83,954	1	E	76,404	4	E
85,441	5	E	76,571	4	E
86,067	1	E	78,383	1	E schwach, nur auf einer
89,349	3	E	79,340	6	E [Platte zu messen
90,242	3	E	81,024	1	E schwach, desgl.
91,346	1	E	83,289	6	E
94,175	4	E	84,590	1	E
95,250	1	E	86,136	2	E
97,120	7	E	86,815	4	E
97,393	1	E	87,044	2	E
3901,023	3	E	87,568	4	E
02,458	1	E	88,148	1	Yb Ky 149_{10} r.
03,552	5	E	90,152	8	E
07,249	2	Eu nach Exner, fremd	91,162	2	E
10,222	1	E	93,454	5	E
13,120	1	E	95,738	1	E

λ	I	Bemerkungen
3998,495	2	E
4000,604	1	Ho? Tb?
03,604	3	E
03,861	1	E
04,402	1	E
06,746	3	E
06,968	1	E M. 982_4. Ta. Koinzidenz
07,635	3	? Btr. 618_5, gemeinsame Verunreinigung?
08,241	2	E
08,474	1	E
09,542	1	? schwach. Btr 522_1. fremd
11,878	1	E
12,410	1	Y 407_2 Ky
15,916	1	E
18,690	1	E
19,982	2	E Btr 964_4. Koinzidenz
20,129	3	E
20,945	1	? } beide nur auf einer Platte sichtbar
21,570	1	? }
22,878	1	E
23,371	5	E
33,123	2	E
35,256	1	E
37,250	3	E
38,243	2	E
41,820	3	E
42,866	3	E
43,063	3	E W 066_9. Koinzidenz
43,517	2	E
44,253	2	E
45,188	4	E
46,309	3	E
47,301	4	E
47,499	2	E
48,767	2	E
49,732	1	E
49,958	3	E
50,776	2	E
52,444	1	E
53,439	1	Gd
54,672	1	E
58,985	1	? sehr schwach
59,019	3	E
61,214	2	E Btr 217_{10}
63,741	5	E
64,462	3	E
64,726	6	E M 739_5. Ta. Koinzidenz
65,191	1	Y?
66,332	2	E
66,885	5	E
67,530	2	E W 547_8. La. jedenfalls Lanthan
68,473	5	E
71,145	1	E
76,006	4	E
76,798	3	E
77,011	1	E
77,536	1	Y Ky 522_6 r.
4078,860	1	Gd?
80,710	3	E
82,117	1	E
83,383	1	E
83,732	4	E
84,551	3	E
86,350	1	E
92,421	7	E
93,189	1	E
94,195	4	E
98,767	1	Gd?
99,116	2	E Btr 107_6. Koinzidenz
4101,675	1	?
02,533	2	Y Ky 548_7 r.
03,471	1	Ho
04,278	3	E
06,771	2	E Btr 767_8
07,558	8	E
08,467	2	E
09,554	4	E
10,345	3	E
14,062	5	E
16,616	3	E
18,713	8	E
19,725	3	E
21,514	4	E
21,693	2	E
22,657	4	E
24,111	5	E
25,383	1	?
26,034	1	E
28,246	1	E
28,450	1	Y Ky 472_6 r.
29,387	4	E
29,862	3	Eu? Exner, Ky 864_4
30,013	1	? Btr $0,27_1$
33,339	2	E
35,292	3	E
39,120	1	E
40,926	1	E
42,966	1	Y Ky $43,017_6$ r. breit
44,938	1	E
45,393	1	E
46,903	1	E
47,852	1	E
49,984	7	E
52,351	10	E
53,491	4	E
55,378	5	E
56,408	3	E M 395_2. Ta. Koinzidenz
58,216	1	? M 202_3. unsch. Btr 236_1?
63,302	3	E
63,882	2	
66,494	1	E
68,123	1	Ho? Ni 133 Ky?
69,634	6	E
71,727	4	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
4174,587	3	E	4285,656	4	E
78,178	4	E	86,805	4	E
81,021	1	Btr 031_1. M 040_1. fremd	92,347	5	E
81,290	5	E M 302_4 Ta Koinzidenz	95,895	1	E
83,491	1	E	96,913	6	E
83,919	7	E	4301,435	1	E auf Platte II sehr schwach
84,418	1	Gd fremd	05,102	3	E
88,274	5	E	09,179	8	E
92,079	4	E	13,007	3	E
92,317	2	E	13,497	1	E schwach, auf einer Platte
98,051	1	E	13,897	4	E [nicht zu sehen
99,608	3	E	15,537	1	E auf einer Platte nicht sicht-
4201,378	1	? sehr schwach	19,106	10	E [bar
03,179	10	E	19,680	4	E
05,216	2	Eu? großer Schatten nach	23,449	6	E
05,538	1	E [Viol.	24,623	2	E
05,936	2	E	27,674	1	E
06,286	5	E	29,188	8	E
06,792	5	E	30,181	4	E
10,509	6	E	31,609	2	E
11,881	1	Ho? E	34,319	8	E
13,144	1	E	36,304	5	E
18,803	1	E	36,933	1	E
20,301	3	E	39,131	1	E
20,806	6	E Y 779 Ky Koinzidenz	40,108	1	E? W 105_1. Btr 122_1; wohl
22,039	1	?	46,021	5	E [gemeins. Verunreinig.
23,861	3	E	46,654	1	E
25,509	8	E	47,433	1	E
26,330	2	E	47,968	8	E
29,865	6	E	50,631	6	E
30,891	1	?	50,985	1	E
34,260	1	?	52,269	5	E
34,724	6	E	60,890	5	E
36,887	8	E	61,230	3	E
37,815	5	E	62,221	6	E
40,591	1	E	63,082	3	E
44,859	4	E	63,615	3	E
45,341	3	E	66,123	1	? Fe? Verunreinigung
49,705	3	E	68,195	4	E
51,936	4	E	70,069	1	E
53,873	2	E	70,650	1	E
56,558	8	E	73,634	3	E
58,727	3	E	75,136	4	E Y 113_8 Ky Koinzidenz
62,277	1	Gd? Verunreinigung	78,403	4	E
62,833	6	E	84,454	2	E
66,472	2	E	80,591	2	E
70,887	1	E	86,386	1	E
70,995	3	E	91,046	10	E
79,846	8	E	93,533	2	E
80,107	3	E	97,512	2	E
80,475	2	E	4400,040	1	E
80,938	7	E	01,336	4	E
81,165	4	E	03,271	4	E
82,363	3	E	05,830	1	E } nur auf einer Platte
82,985	3	E	07,677	1	E } sichtbar
83,659	2	E	09,504	3	E
84,680	1	E	11,758	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
4411,989	1	E	4542,220	2	E Btr 219_1
17,756	4	E	44,123	6	E
19,509	1	E	44,991	2	E
20,710	7	E	45,976	1	?
21,312	8	E	50,224	1	?
23,556	1	E	52,827	4	E
24,523	10	E	54,611	4	E
26,171	1	E nur auf einer Platte gemess.	56,705	1	E
27,749	2	E W 744_1. Kell. 749_8. Koin.	60,595	2	E Btr 596_1
27,974	1	E nur auf einer Platte sichtbar	61,358	1	? Btr 350_2. fremd
29,827	3	E	64,271	2	E
33,252	1	E	66,383	4	E
34,069	8	E	66,950	1	E
34,500	10	E	69,777	1	? schwach. Rowland 788. Cr.
35,758	1	Eu Exner 3574_{50}	77,875	4	E
41,983	4	E	78,184	1	E
42,460	3	E	78,889	1	E
44,441	5	E Btr 449_1	79,261	1	E
45,329	4	E	81,901	3	E
46,042	1	E } nur auf einer Platte	85,012	4	E
47,116	1	E } sichtbar	89,603	1	E
52,908	8	E	92,000	3	E
53,148	1	E desgleichen	93,727	2	E
54,821	10	E	94,205	1	Eu
56,273	1	E Btr 278. Verunreinigung?	94,759	1	?
58,701	8	E	95,476	5	E
59,444	2	E	96,921	1	E
67,517	9	E	98,532	1	E
69,819	1	E	4604,353	3	E
71,063	4	E	06,700	3	E
72,587	4	E	07,058	1	E
73,184	5	E	11,450	1	E
75,338	1	E	13,687	1	E
77,667	1	?	15,619	3	E
78,838	4	E	15,872	4	E
80,481	2	E	16,668	1	?
85,732	1	E	27,396	1	Eu auf Platte II schwach
95,298	1	E	30,376	2	E
99,289	3	E	36,436	1	E
99,652	4	E	42,416	4	E
4501,542	1	E	45,582	2	E
03,551	2	E	46,860	1	E
05,214	2	E	47,686	1	E Fe? W 673_2. fremd?
11,488	1	E	48,307	2	E
12,006	5	E	49,652	2	E
15,269	4	E	55,299	1	E
17,435	1	E	63,724	1	E
19,806	7	E	65,314	1	E
22,721	1	E	69,556	4	E
23,231	8	E	69,815	4	E
24,091	8	E	70,956	2	E
27,587	1	E } auf einer Platte sehr	74,766	4	E
32,619	1	E } schwach	77,076	4	E
33,973	2	E	81,715	1	E schwach auf Platte II
36,684	3	E	82,860	1	E
38,126	5	E	87,349	2	E
40,354	2	E	88,897	2	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
4689,750	1	?	4913,429	3	
93,808	1	E	14,472	1	
99,517	1	E. Bis hierhin haben Exner	22,618	1	Btr 610_1. schwach?
4704,569	3	u. Haschek nur gemessen	23,980	1	
13,231	2		24,218	2	
14,804	1		29,709	2	
15,452	1		33,473	1	
16,275	1	? Ky 276_2. Y? fremd	36,190	2	
17,251	1	? Btr 256_1	38,262	2	
17,893	1		40,754	1	
18,508	1		46,479	2	
20,018	2		48,781	3	
28,610	2		52,516	2	
39,736	1	schwach	53,170	1	
41,898	2		62,088	3	
43,821	1	schwach	64,700	2	
45,864	5		72,311	2	
50,911	2		73,877	1	
55,558	2		76,122	2	
57,752	1	? W 744_1 u. fremd?	81,859	1	
60,221	1		89,572	1	schwach
60,476	4		92,172	2	
60,909	1		5001,376	1	
66,345	1		16,771	2	
70,387	2	Btr 363_1. ?	23,657	2	
71,874	1	? schwach; Btr 893. ?	28,614	3	
74,336	3		31,337	1	schwach
78,050	4		36,389	1	schwach
82,036	3		44,450	3	
83,310	4		49,680	1	
86,069	4		52,930	4	
90,162	2		57,912	2	
91,786	3		60,023	2	
4803,142	1	schwach	61,094	2	? Ky 088 Yb
16,010	2		64,415	1	
16,212	2		66,566	1	
29,755	2		67,049	1	
33,506	2		69,642	5	
34,806	2		71,379	4	
36,851	1		76,860	1	
37,829	1		80,026	1	
41,885	3	Y. ? Ky 878_2; jedenfalls Sm	87,255	1	? Rowland 239 Ni
44,392	4		87,838	1	
47,944	2		88,518	1	
48,493	2	neben Eisen	89,142	1	? Rowland 134 Ni
54,546	2		89,898	1	
59,743	1		5100,479	5	
73,376	1		03,275	5	
83,942	2		04,248	1	
84,150	3		04,663	4	
92,095	1		11,336	1	
93,507	3		12,485	3	
94,460	2		15,563	1	? Rowland 566 Ni
4900,902	2		16,881	4	
02,074	2		17,355	3	
05,140	2		22,327	2	
10,576	3		25,040	2	

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
5130,434	1	schwach	5341,446	3	
32,388	1		42,908	1	
46,001	1		48,249	1	
54,417	3		48,904	1	
55,222	4		49,299	1	? M 283_1 Ta
56,045	2		50,775	2	
57,427	3		51,719	1	schwach und breit
59,690	1		56,040	1	
66,232	3		64,559	2	
68,515	1		68,541	4	
69,737	1	breit und unscharf	69,367	1	schwach
72,917	4		75,572	1	
75,609	4		78,281	1	
78,179	1		80,681	1	breit und unscharf
83,779	1		85,085	1	breit und unscharf
87,295	1		88,153	1	
94,885	1		90,026	1	
5200,757	5		92,878	1	
01,605	1		94,673	2	
02,877	1		5403,894	5	
10,068	2		05,165	1	? M 169_1 Ta. ?
10,901	1	? schwach	05,430	7	
11,884	1		06,973	1	
12,376	1	breit und schwach	08,030	1	
18,547	2		11,590	4	
21,257	1		12,975	1	
21,445	1		16,242	2	
24,813	1	schwach	16,549	1	
28,979	2		19,252	1	
34,328	2	? Btr 336_4. fremd?	19,692	1	
37,709	1	breit und unscharf	20,902	1	
38,267	1	W 277_1 u. ?	21,765	3	? Btr 780_3. fremd?
52,076	5		25,813	2	
52,920	1	breit und unscharf	27,744	1	schwach
53,941	1		30,807	1	
57,263	1	schwach	31,980	1	schwach
65,813	2		33,735	1	
71,556	5		34,018	2	
72,986	1	schwach	36,520	2	
80,645	1	schwach	40,846	1	schwach
83,060	5		42,104	1	
85,327	2		43,141	1	
90,111	1	breit und unscharf	48,249	1	schwach
94,800	1		49,769	1	
5303,061	2		50,220	1	breit
04,677	1		53,230	6	
09,634	2		59,746	2	
12,364	2		62,490	1	
13,906	2		66,946	6	
18,190	1		67,410	1	
20,751	4		70,456	1	Rowland 432 H?
22,024	1	breit und unscharf	72,887	1	
25,117	1		78,505	2	
26,706	1		80,863	1	
27,034	1		83,319	2	
32,249	1		84,783	2	
33,495	1		85,636	4	

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
5489,171	1		5627,918	1	
89,594	1		28,355	1	
90,874	1		30,273	1	
92,735	1		33,741	1	
93,933	6		37,499	2	
94,527	2		40,466	1	
98,434	5		43,110	1	schwach
5504,258	1	schwach	43,518	1	
05,432	1		44,344	4	breit
09,888	1		49,212	1	
11,306	3		50,612	1	
12,325	5		50,994	1	
16,347	7		53,052	1	
19,078	1		56,568	1	
19,860	1	schwach	60,086	5	
21,875	1	? Ky Y 845_8 r. ?	61,379	1	
25,788	2		61,727	1	breit und unscharf
30,165	1		63,215	1	breit und unscharf
32,797	1		64,098	2	
33,015	1		64,907	1	schwach
37,267	2		66,226	1	schwach
38,590	1		70,940	1	
41,556	1	schwach	73,074	1	
43,780	1	schwach	76,259	1	
49,159	4		86,937	1	
50,603	5		87,175	1	
51,635	1		91,835	1	
53,213	1		92,239	1	
61,582	2		93,857	1	? breit Rowland 865 Fe
63,045	1		94,758	1	breit
70,791	1		96,450	2	
73,635	3		96,949	5	
75,107	3		5703,662	1	? schwach Y?
75,800	1		06,419	4	
79,105	1	? Ky (Yb 107_8) Y 098_5	06,959	1	
82,124	1		11,140	2	
83,488	1		11,637	1	
88,405	3		18,125	2	
88,957	1	? Rowland 977 Ca? W 947_2	19,339	2	
90,096	1		20,403	2	
91,369	1		21,579	2	
91,864	1		24,678	1	
92,095	1		25,896	1	schwach
92,583	1		29,505	1	
94,664	1	? W 656_2 fremd	30,337	1	
97,778	1	breit	33,162	2	
5601,073	4		37,046	1	
03,838	1		38,210	2	
05,072	1		41,071	1	
05,661	1		41,377	1	schwach
10,263	1	schwach	43,555	2	
13,201	1		45,697	1	
14,595	1		48,275	2	
22,005	3		58,161	1	
23,798	1		59,708	2	
25,175	1		64,079	1	
26,216	5		73,981	2	

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
5778,555	2		5803,052	2	
79,466	2		06,945	1	Rowland 950_8 Fe?
82,109	1		15,100	1	
87,264	1		31,214	1	
88,607	2	? Rowland 611_8 ?	5836,566	1	
5800,728	1				

Tabelle II. Tantal.

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
2504,557	—	schwach	2646,862	1u	E
07,585	1	E	47,560	2	E
26,557	1	E	53,356	2	E
49,471	1	E	56,651	2	E
51,281	1	E	57,300	1	schwach 57,27 Ti(E)
59,526	1	E	61,402	2	E
60,865	—	sehr schwach E	61,932	1	E
62,188	1	E	62,164	1	E
71,562	1	E	68,130	1	E
73,637	1	E	68,675	2	E
73,882	1	E	71,696	1	E
74,511	1	E	75,954	2	E
75,598	1	E	80,130	1	E
77,456	1	E	80,726	1	E schwach
77,876	1	E	81,949	1	E
79,713	1	E	84,343	2	E
80,262	1	E	85,235	3	E
84,810	1	E	91,376	1	E
93,172	1	E	92,475	1	E
93,645	1	E schwach	93,434	—	E schwach
95,337	1	E	94,603	2	
96,718	1		94,836	2	
99,478	1		96,890	1	E
2600,210	1	E	98,376	2	E
01,150	1	E	2703,141	1	E
02,476	1	E	04,396	—	E schwach
03,585	1	E	06,773	1	E
08,258	1	E	09,363	1	E
08,711	1	E	10,213	2	E
09,092	1	E	14,756	2	E
11,426	1	E	17,269	2	E
15,564	1	E	18,478	1	E
15,745	1	E	19,118	2	Fe? Ky 120
24,180	1	E	20,844	2u	E
33,595	1	E	20,984	1	Fe? Ky 20,992
35,650	1		21,916	1	E
36,131	—	schwach	27,549	2	E
36,742	1	E	27,872	2	E
36,965	1	E	32,079	1	E schwach
43,941	1	E	33,094	1	E schwach
46,280	1	E	36,350	2	E
46,439	1	E	37,429	1	schwach Fe? Ky 37,401

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
2739,368	1	E	2844,561	3	E
41,270	1	E	44,859	2	E
42,508	1	Fe? Ky 493	45,457	2	E
43,695	2	E	46,934	1	E Fe? 930 Ky
46,788	2	E	48,159	2	E Fe? 149 Ky
47,366	1		48,630	3	E
48,883	3	E	49,935	1	E
49,946	2	E	50,597	4	E
50,254	1	Ti 50,25 (E)	51,090	4	E
52,410	1	E	57,386	2	E
52,598	2	E	58,542	2	E
58,403	2	E	60,999	2	E
61,769	2	E	61,223	2	E
74,984	1	E schwach	62,116	2	E
75,222	1	E schwach	64,609	2	E
75,475	1	E schwach	68,759	2	E
75,968	2u	E	71,522	3	E
79,180	1	E	72,929	1u	
81,448	1	E	73,466	3	E
85,073	1	E	73,666	2	E
87,789	2	E	74,277	1	E auf Fe-Linie
88,388	1	E	74,652	1	E auf Fe-Linie
89,838	1		75,023	1	auf Fe-Linie
90,806	1	E	76,224	1	E auf Fe-Linie
91,475	1	E	77,795	1	E
91,763	1	E	79,847	2	E
92,081	—	sehr schwach	80,123	3	E
95,008	—	E sehr schwach	81,343	1	E
96,435	2	E	82,444	1	E schwach
96,658	1	E	85,526	1	E
97,858	2	E	89,485	1	E
98,493	2	E	90,414	1	E
2800,691	1u	E	91,148	1	E
01,259	1	E	91,954	5	E
02,166	3	E	94,275	1	E
04,950	1	schwach	95,209	2	E
06,403	2	E	98,512	1	E
06,677	2	E	99,154	2	E
11,015	1	E	2900,473	2	E
14,900	1	E	00,858	1	E
15,097	1	E	01,159	1u	E
15,214	1	E	02,131	1u	E
17,195	1	E	04,193	1	E
17,818	—	schwach	05,354	2	E
19,464	1	E	09,024	2	E
22,155	—	E schwach	13,560	3	E
24,945	—	E schwach	14,240	2	E
26,339	—	E schwach	15,449	2	E
27,272	1	E	15,605	3	E
28,679	1	E	17,217	1	E schwach
32,807	1	E	19,098	1	E schwach
33,744	2	E	25,334	1	E
34,515	2u	E	25,769	1u	E
38,051	1u	E	26,569	2	E
40,526	1	E	32,798	3	E
42,914	2	E	33,666	5	E
44,347	3	E	34,960	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
2938,541	1	E	3030,401	1	E
39,384	1	E	36,401	1	E
40,223	2	E	37,507	1	E
40,326	3	E	37,647	1	
41,656	—	E sehr schwach	40,570	1	E
42,249	2	E	40,858	1	E
47,028	2	E	41,095	1	E
52,034	4	E	42,147	4	E
53,120	1	E	44,033	1	E
53,683	3	E	46,058	1	E
54,060	1	Fe? { 050 Ky, 058 Rowland	48,384	1	E.
55,583	1	E	48,970	3	E
56,974	1	E	49,661	5	E
57,720	2	E	50,204	2	E
57,994	1	E	52,026	1	E
63,190	1	E	54,914	1	E
63,440	5	E	56,382	1	Fe? 368 Ky
64,033	2	E	56,715	1	E
65,284	4	E	57,206	1	E schwach
65,669	4	E	58,748	2	E
66,041	2	E	59,192	1	Fe? 180 Ky
69,582	1	E auf Fe-Linie	60,385	3	E
70,026	—	E schwach	63,667	2	E
73,358	1	Fe? 358 Rowland	63,988	1	E
75,678	3	E	66,876	1	E
76,382	1	E	69,342	4	E
76,896	1	E	72,451	1	E
78,305	2	E	73,495	2	E
78,871	3	E	75,429	1	E
81,325	1	E	76,483	2	E
84,469	1	E	77,334	3	E
86,165	1	schwach	78,335	2	E
86,928	3	E	80,088	2	E
88,694	2	E	81,950	2	E
89,164	1	E	82,543	1	E
89,612	3	E	85,630	2	E
91,358	2	E	87,624	2	E
94,559	1	Fe? 547 Rowland	87,855	2	E
3001,060	1	E	92,151	1	E
01,657	1	E	92,546	3	E
04,246	1	E	93,094	1	E
05,024	1	E	93,965	3	E
06,680	1	E	95,498	1	E
10,952	2	E	3101,110	1	E
11,230	3	E	01,817	1	E
11,989	3	E	03,353	4	E
12,653	5	E	04,519	1	E
16,473	1	E	07,311	1	E
19,779	1	E	13,996	1	E
20,619	1	Fe? 611 Rowland	15,972	1	E
20,761	1	Fe? 759 Rowland	17,545	2	E 540 Ti? Rowland
21,187	1	Fe? 191 Rowland	19,692	1	E
24,388	1	E	21,001	1	E
25,280	2	E	25,073	2	E
27,608	2	E	27,859	2u	E
28,895	1	E	29,226	1	E schwach
29,648	1	E	29,654	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3130,053	2	E	3226,979	1	E 970 Sa? Rü fremd?
30,391	1	E schwach	27,444	2	E
30,682	3	E 662 Nd? Btr	29,344	2	E 324 Ti? Rowland
32,756	3	E	30,020	1	E
33,672	1	E	30,996	1	E
34,009	1	E	34,806	2	E
35,999	2	E	37,980	1	E
37,538	1	E	40,098	1	E
38,588	1	E	41,059	2	E
43,042	2	E	42,176	3	E fremd { 160 Sa? Rü 186 Nd Btr
47,482	1u	E	42,955	3	E
48,142	2	E 157 Ti? Rowland	45,510	1	E
50,967	1	E	48,638	2	E fremd? 631 Nd? Btr
54,572	1	E	50,493	2	E fremd? 490 Sa? Rü
55,361	1	E auf Fe-Linie	51,398	1	E schwach
56,883	1	E	52,046	1	057 Ti? Rowland
57,769	1	E	53,258	1	E
58,042	1	E	56,863	1	E
59,141	1	E	58,333	1	E fremd? 330 Nd? Btr
61,548	1	E	59,761	1u	E
62,835	1	E	60,001	1u	E
63,232	2	E	60,332	1	E
63,648	1	E	63,889	1	E
63,948	1	E	64,209	1	E
66,541	1	E	65,462	1	E
67,641	1	E	65,736	1	E auf Fe-Linie
68,276	1	E schwach	69,283	1u	E
68,365	1	E	73,252	1	E
70,404	4	E	74,487	1	E schwach
72,980	1u	E	75,041	3	E
73,700	2	E	75,802	2	E
76,401	2	E	76,013	1	E
78,042	1	E	79,404	2	E
78,278	1	E	80,991	2	E
78,373	1		92,069	1	E
79,609	1	E	92,627	1	E
81,068	3	E	94,058	1	E
81,810	2	E	95,451	2	E
82,688	2	E	99,892	2	E
84,656	3	E	3302,023	1	E
89,844	1	E	02,892	1	E
91,265	2	E	04,163	1	E
92,369	1	E	04,499	2	E
95,390	1	E	09,905	2	E
96,494	—	E schwach	11,259	8	E
98,777	2	E	18,036	4	E
3200,582	1	E	18,662	2	E
02,085	1	E	18,968	5	E
05,095	2	E	19,559	1	E
06,500	2	E	25,865	1	E
07,970	2	E	27,560	—	schwach
08,721	—	E schwach	28,065	1	E
14,041	1	E	31,138	2	E
17,048	2	E 040 Ti? Rowland	32,537	2	E
19,701	1	E	32,792	1	E
21,442	2	E	32,933	1	E
23,954	4	E 970 Ti? Rowland	37,908	1u	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3338,612	2	E	3441,122	1	Fe? (E)
40,035	3	E	44,199	1	E
43,597	2	E	44,820	1	E
45,233	1	E 214 Nd? Btr	45,220	1	E
51,104	1	E	45,662	1	E schwach
51,637	2	E	46,051	1	E
52,631	1	E	47,004	1u	E
55,718	1u	E	47,429	1	E auf Fe-Linie
56,154	1u	E	49,046	1	E
56,752	1u	E	50,528	1	E
58,651	4	E 649 Ti? Rowland	53,041	1	E
59,101	1	E	63,912	3	E
61,769	4	E	66,006	1	Fe? 015 Rowland
62,646	2	E	72,680	1	E
65,154	1	E	72,976	1	E
66,811	1	E	73,464	1	E
68,570	1u	E	74,034	1	E schwach
68,869	1	E	75,592	1	Fe? 594 Rowland
69,408	2	E	76,852	1	Fe? 849 Rowland
69,972	1	E	77,356	1	E
71,663	5	E	77,586	2	E
74,064	—	E schwach	79,580	1	E
76,180	2	E	80,640	3	E
76,614	1	E fremd? 619 Sa Rü	84,767	1	E
79,641	2	E	86,825	1	E
80,745	1	E	87,533	1u	E fremd? {548 Yb Ky / 547 Sa Rü
82,068	1	E	88,996	1	E
83,975	1	E	90,717	1	E auf Fe-Linie
85,176	2	E	91,069	1	E
87,367	1	E	93,841	1	Fe? 834 Rowland
87,561	1	E auf Fe-Linie	98,003	4	E
88,464	1	E	3502,124	1	E
88,952	1	E	02,648	1	E
97,556	1	E	03,018	1	E
98,449	2	E	04,011	2	E
3406,810	1	E	05,105	3	E
07,069	3	E	05,312	2	E
07,604	1	Fe? 567 Rowland	11,174	5	E
11,842	1	E	13,764	2	E
13,032	2	E	15,580	1	E
14,259	2	E	17,120	1	fremd? 112 Nd Btr
15,392	1	E	19,971	1	
15,996	1	E	20,274	1	
17,153	1	E	20,595	1	E
18,382	1u	E	23,399	1	E
19,677	1	E	26,569	1	Fe? (E)
19,856	1	E	27,212	1	E
24,578	1	E	28,739	3	E fremd? 726 La W
26,337	1	fremd 332 Sa Rü	31,735	3	E
26,855	1		32,353	1	E
31,054	3	E	34,704	2	E fremd {713 LaW 695 Nd Btr / 710 Sa Rü
34,639	1	E	35,514	1u	E
36,138	3	E	35,808	1	
38,538	1u	bei E & H 2 Linien 38,44 / 63	37,649	2	E
39,180	1	Fe? 171 Rowland	40,965	1u	E
40,385	1	E [Fe? 762 Rowland	42,054	1	E
40,746	1	nach E & H Fe oder Nb	49,207	1	E

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
3553,576	2	E	3686,373	1	E
54,494	1	E	86,979	1	fremd? 989 Nd Btr
57,312	2	fremd? 301 Nd Btr	87,608	1	E
58,034	1	E	89,879	2	E
59,238	2u	fremd {240 Sa Rü; 224 Nd Btr}	92,799	1	E
66,873	2	E	93,181	1	E auf Fe-Linie
70,259	1	Fe? (E)	94,685	1	E auf Fe-Linie
71,389	1	Fe? 374 Rowl.; 71, 32 Ti (E)	95,523	1u	E
72,004	1	E	3713,324	1	
73,574	3	E	20,105	1	Fe? (E)
74,482	1	fremd? 484 Nd Btr	23,197	1u	E
79,233	1	E	24,939	1	E
80,391	1	E	25,632	1	
81,987	1	E fremd {994 La W; 991 Sa Rü} 979 Nd Btr	31,097	1	E
84,078	1	C? 051 Rowland	37,231	1u	
86,435	1	E	50,003	1	E fremd? 327 Sa Rü
90,522	2	E	50,322	1	E
91,504	1u	Fe? 496 Rowland	54,639	1	
91,665	1u		55,221	1	E
92,038	1	E	59,892	1	vielleicht C (Jungbluth)
92,638	1	E	61,555	1	E
93,644	1	Cr? 636 Rowland	68,445	1	E
95,795	2	E	82,096	1	E
97,014	1u	E auf Fe-Linie	83,909	3	C? 903 schwach Jungbl.
3602,659	1	E	84,399	1	E
04,673	1u		85,407	1	E
05,487	1	Cr? 479 Rowland	86,182	1	Ti? 181 Rowland
07,557	5	E	87,306	1	fremd? 309 Btr (C?)
09,011	1	E	88,474	1u	
09,485	1	E	92,142	2	
11,284	1	E	94,546	2	E
17,475	1	E auf Fe-Linie	97,535	1	
18,922	1	Fe? 919 Rowland	3815,333	1u	
25,312	1	E	20,878	1	E
26,757	8	E	23,712	1	
27,188	2	E	33,939	2	E
28,881	1u	E	57,247	2	
31,613	1	Fe? 605 Rowland	73,037	1	
33,951	1u	E	85,322	2u	
42,192	10	E	85,697	1	E
52,559	1	E	98,902	1	E
53,540	1	E	3909,071	1	E
53,908	1	E	18,638	3	E
57,039	1u	E	22,919	2u	E
57,454	1	E fremd? 450 Sa Rü	23,112	2u	E
57,649	2	E	31,056	2	E
58,931	1	E	37,951	2u	E
61,855	2	E	52,290	2	E
62,489	2u	E	70,237	3	E
67,040	2u	E	79,390	2u	E
67,840	1u	E	82,054	3	E
69,055	1	E	84,011	1	E
74,969	2	E	88,856	1	E
75,276	1	E	96,295	3	E auf Fe-Linie
80,107	1	Fe? (E)	99,411	4	E
81,388	2	bei E u. H 2 Linien {81,23; 81,42}	4003,889	3	E
			06,982	4	E fremd? 968 Sa Rü

λ	I	Bemerkungen
4007,273	1	E schwach
12,298	1u	E
13,327	1u	E
15,382	2u	E
27,091	5	E
30,101	3	E
36,070	1u	E
39,748	1u	E
41,025	3u	E
41,204	2u	E fremd? 207 Nd Btr
58,618	2u	E
61,528	5	E
62,960	1	E
64,739	5	E fremd? Sa 726 Rü
67,418	4	E
68,080	8u	E
76,039	1	bei E u. H 2 Linien { 76,01 / 76,09 }
79,358	2	E
85,901	1	E
91,383	2u	E
97,325	3	E fremd? 312 Nd Btr
4101,437	1	E
04,341	2	E
05,166	5	E
28,009	3	E
29,567	5	E
36,347	5	E
48,051	5	E
50,891	2	E
56,395	2	E fremd? 408 Sa Rü
58,202	2	E fremd { 216 Sa Rü / 236 Nd Btr }
60,100	2	E
67,861	1u	E
75,344	3	E
77,103	1u	E
78,062	4	E
81,040	1	E fremd { 021 Sa Rü / 031 Nd Btr }
81,302	4	E fremd? 290 Sa Rü
4206,029	10	E
06,563	4	E
28,734	3u	E
45,445	3	E
68,380	2u	E fremd? 375 Nd Btr
79,189	4	bei E u. H 78,20 wahrsch.
80,606	2	E [Druckfehler für 79,20
86,549	2u	E
4303,116	4u	E
14,696	2u	E
18,966	1u	E
22,897	1	E
29,745	—	E schwach
44,438	1	E Ti? 451 Rowland
55,257	1u	E
60,965	2u	E
62,171	1u	
64,973	2u	E

λ	I	Bemerkungen
4369,657	1	E fremd? 643 Nd Btr
75,289	2u	E
78,065	3	E
86,223	4	E
98,606	3	E
4402,644	4	E fremd? 656 Nd Btr
15,868	4	E
19,729	2	E
25,256	1u	E schwach
30,611	1	E
33,159	1	
41,214	3u	E
41,905	3u	E
50,890	1	E
59,944	2u	E
73,683	1	E
4509,416	2u	E
11,133	10	E
11,613	2u	E
21,203	3u	E
27,692	2u	E
30,966	5	E
47,922	1	E
52,115	4u	E
53,893	1	E
56,509	2	E
59,629	1	
61,678	1	
66,034	4	E
73,484	1	
74,496	5	E
80,886	1u	
83,267	1u	
4601,557	1u	
02,352	1	
19,689	3	E
33,112	1u	E
61,253	1u	
69,309	1u	323 Nd? Btr
82,041	5	Ti? (E)
84,980	1u	
85,398	1u	Die Linien sind in diesem Teile des Spektrums durchweg schwach und meist sehr unscharf; ein Vergleich mit anderen Tantalmessungen ist hier nicht möglich, da solche nicht vorhanden sind.
92,056	1	
4701,404	1	
23,018	1	
30,237	1	
40,288	2	
58,222	1	
69,143	1	
81,100	2	
4812,908	4	
19,685	1	
25,571	1	
32,337	1	
46,026	1	
52,298	1	
84,085	1	

λ	I	Bemerkungen	λ	I	Bemerkungen
4904,946	—	sehr schwach	5354,855	1	
21,397	1		5402,743	2	
26,153	1		05,169	1	fremd? 165 Sa Rü
36,555	1		19,353	1	
5037,532	2		35,471	1	
37,819	1		58,584	—	schwach
43,451	1		61,498	2	
68,033	1	fremd? 040 La W	90,231	1	
87,657	—	sehr schwach	95,004	1	
5115,986	1		99,691	1u	
36,639	2		5501,084	—	schwach
43,853	—	sehr schwach	19,113	2	
47,847	—	schwach	48,356	1	
53,592	—	schwach	99,581	1	
56,590	—	schwach	5620,845	1	
63,780	—	schwach	40,364	1	
5212,873	1		46,077	4	
18,825	1		65,054	5	
95,153	1u		88,338	—	schwach
5336,552	1		99,417	—	schwach
43,719	1		5776,908	1u	
49,283	1	fremd? 299 Sa Rü	80,858	1	
49,764	1	fremd? 758 Nd Btr			

Diese Arbeiten wurden auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Bonner Universität ausgeführt. Es ist uns eine ehrende Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank auszusprechen für sein freundliches Entgegenkommen und seinen Rat, mit dem er uns bei den Arbeiten stets zur Seite stand.

(Eingegangen am 25. Mai 1905.)

Das Bandenspektrum der Luft.

Von J. Schniederjost.

Deslandres und Kannapell veröffentlichen (Comptes rendus 139. 584—589) Untersuchungen über den regelmäßigen Bau der dritten Gruppe im Bandenspektrum der Luft. Da ich an dieser Stelle (II. 265—285) eine Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlichte, sei ein kurzer Vergleich der beiderseitigen Resultate gestattet.

Deslandres und Kannapell zerlegen jede Bande der genannten Gruppe in vier Serien von Doppellinien. Da sie das Spektrum mit verhältnismäßig großer Dispersion photographierten, vermochten sie eine weitergehende Auflösung der Banden zu erzielen, als es mir mit geringerer Dispersion möglich war. Aus diesem Grunde hatte ich nur den Anfang der Banden näher untersuchen und für den Anfang den regelmäßigen Bau zeigen können. Meine Angaben werden hier durch Deslandres und Kannapell bestätigt und genauer bestimmt.

Bezüglich der Kanten dieser Banden dagegen hatte ich gezeigt, daß ihre Schwingungszahlen unter sich ebenfalls arithmetische Reihen zweiter Ordnung bilden. Deslandres und Kannapell machen über die Kanten der Banden und darüber, ob sie diese überhaupt untersucht haben, keine Angaben.

Die Arbeit der französischen Physiker enthält leider für keine einzige der Banden eine genaue Tabelle, weder der theoretisch berechneten noch der beobachteten Schwingungszahlen oder Wellenlängen.

Attendorn, den 12. Juni 1905.

(Eingegangen am 13. Juni 1905.)

Über eine neue Tonung mit Blei und Kobalt.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

(Aus dem Französischen übersetzt von Ella Schaum.)

Bei dem Studium der Wirkung von Lösungen mehrerer Metallsalze auf Silberbilder haben wir grüne Töne erhalten können, indem wir die Bilder nacheinander mit einem Bad von Kaliumferricyanid und Bleinitrat, sodann mit einer Kobaltchlorürlösung, die stark mit Salzsäure angesäuert war, behandelten; der Abzug darf der Einwirkung des zweiten Bades nur nach gründlichem Auswaschen unterworfen werden, damit jede Spur der ersten Lösung entfernt ist.

Wie haben folgende Zusammensetzung der Bäder angewandt:

I. Wasser 1000,
Kaliumferricyanid 60,
Bleinitrat . . . . 40.

II.	Wasser	1000,
	Kobaltchlorür	100,
	Salzsäure	300.

Man läßt den Abzug in dem ersten Bad, bis er vollständig gebleicht ist; dann wäscht man ihn gründlich aus, bis man Weißen von vollkommener Reinheit erhält;[1]) wenn er nach dem ersten Bad nicht genügend ausgewaschen wird, färben sich die Weißen in der zweiten Lösung. Der Abzug wird 2—3 Minuten lang in die saure Kobaltchlorürlösung getaucht; hierbei nimmt er sofort einen sehr gesättigten grünen Ton ohne Veränderung der Weißen an; er muß gleich darauf gewaschen werden, um den Überschuß der Reagenzien zu entfernen.

Was nun die in diesen Bädern möglichen Reaktionen anbetrifft, so kann man annehmen, daß in dem ersten Stadium sich eine Doppelverbindung von Silber- und Bleiferrocyanid bildet, entsprechend der Gleichung:

$$4\,K_3 \equiv (CN)_6 \equiv Fe + 2\,Pb(NO_3)_2 + 4\,Ag \longrightarrow 2\,{}^{Ag_2}_{Pb}\!\!>\!(CN)_6 = Fe + 2\,KNO_3 + 2\,K_4 \equiv (CN)_6 = Fe\,.$$

Wenn die Substitution durch Blei eine vollständigere ist, kann man nacheinander die folgenden Verbindungen haben:

$$\begin{matrix} Pb \\ Pb \\ Pb \end{matrix}\!\!>\!(CN)_{12}\!<\!\begin{matrix} Fe \\ \\ Fe \end{matrix}, \quad \text{(mit } \overset{\|}{Ag_2}\text{)} \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}\!\!>\!(CN)_6 = Fe. \qquad (2)$$

In der zweiten Phase der Reaktion bildet das Blei-Silber-Doppelsalz mit dem Kobaltchlorür Chlorsilber und Chlorblei, und das Kobalt ersetzt teilweise das Blei und das Silber. Man hat also schließlich ein Bild, welches Blei, Silber, Eisen und Kobalt in Form von Ferrocyaniden und ferner Chlorsilber und Chlorblei enthält. Man kann die Reaktion etwa durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,{}^{Ag_2}_{Pb}\!\!>\!(CN)_6 = Fe + 2\,CoCl_2 \longrightarrow {}^{Co}_{Fe}\!\!>\!(CN)_6\!<\!{}^{Pb}_{Ag\,Ag}\!>\!(CN)_6\!<\!{}^{Co}_{Fe} + 2\,AgCl + PbCl_2\,.$$

1) Man muß sehr stark entwickelte Bilder anwenden, wenn man kräftig grüne Töne haben will.

Man kann annehmen, daß in dem weiteren Verlauf der Reaktion das Kobalt das Bestreben hat, gänzlich das Silber und das Blei zu ersetzen, um schließlich die Verbindung

$$\begin{matrix}Ca \\ Co\end{matrix}\!\!>\!(CN)_6 = Fe$$

zu geben.

Um diese Annahme zu stützen, sind Analysen von den in der ersten Lösung von Kaliumferricyanid und Bleinitrat gebadeten Bildern ausgeführt worden. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Gefunden (auf 100 g der Elemente bezogen)	Berechnet für die Verbindung (1) $\begin{matrix}Ag_2 \\ Pb \\ Pb\end{matrix}\!\!>\!(CN)_{12}\!<\!\!\begin{matrix}Fe \\ Fe \\ Pb\end{matrix}$	(2) $\begin{matrix}Pb \\ Pb\end{matrix}\!\!>\!(CN)_6 = Fe$
Blei	71,3	65,4	88,08
Silber	15,65	22,7	—
Eisen	13,04	11,8	11,91
Kalium	0,0008	—	—

Die gefundenen Resultate scheinen zu beweisen, daß die im Kaliumferricyanid-Bleinitrat-Bad entstandene Bildsubstanz eine der Formel (2) nahestehende Zusammensetzung hat, jedoch mehr Blei und weniger Silber enthält. Diese Zusammensetzung würde also zwischen der der Formel (1) und der der Formel (2) entsprechenden stehen, bei welcher das Silber völlig durch Blei ersetzt ist.

Die Analyse der zuerst im Kaliumferricyanid-Bleinitrat-Bad, sodann in der Kobaltchlorürlösung getonten Bilder wurde unter denselben Bedingungen, wie bei den andern Abzügen, ausgeführt.[1])

Es wurde eine beträchtliche Menge von Chlorsilber gefunden (mehr als doppelt soviel, wie aus der gleichen Menge von Silberferrocyanid zu erhalten ist), die in Salpetersäure ungelöst geblieben war. Im folgenden sind die für die in Salpetersäure löslichen Elemente erhaltenen Zahlen angeführt. Das Silber wurde in Form des Chlorids, das Blei und das Kobalt in Form des Sulfids, das Eisen in Form des Oxyds bestimmt.

Gefunden (auf 100 g der Elemente bezogen)	Berechnet für die Verbindung	
	$\begin{matrix}(CN)_6 \\ \Vert \\ Co\end{matrix}\!<\!\!\begin{matrix} & Pb & \\ AgAg & & \\ Fe & & Fe\end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix}(CN)_6 \\ Co\end{matrix}$	$\begin{matrix}Co \\ Co\end{matrix}\!\!>\!(CN)_6 = Fe$

1) Vergl. die im nächsten Heft erscheinende Abhandlung.

Kobalt	42,24	18,07	51,30
Eisen	23,29	17,15	48,68
Blei	17,34	31,69	—
Silber	16,36	33,07	—
Kalium	0,25	—	—

Wenn man die gefundenen Resultate mit den Berechnungen vergleicht und annimmt, daß das Kobalt an Stelle des Bleies und des Silbers getreten sei, findet man keine Formel, welche in Übereinstimmung mit der gefundenen prozentischen Zusammensetzung steht.

Man kann annehmen, daß die Reaktionen nicht vollständig verlaufen, und daß die gefundene Zusammensetzung von einer nur partiellen Substitution der Metalle herrührt. Nichtsdestoweniger sind diese Resultate unzureichend zur Aufstellung sicherer Hypothesen über die Zusammensetzung der mit Blei und Kobalt getonten Bilder.

(Eingegangen am 26. Januar 1905.)

Unverkittete contra verkittete Objektive.

(Mitteilung der Rathenower optischen Industrieanstalt vorm. Emil Busch, A.-G.)

Von K. Martin.

Seit einigen Jahren ist durch Inserate und sonstige Veröffentlichungen die irrige Meinung verbreitet worden, daß verkittete Objektive bei gleicher Öffnung und Brennweite bedeutend lichtstärker — angeblich doppelt so lichtstark — seien, als unverkittete Objektive.

Daß eine solche Behauptung jeder Begründung entbehrt, hat wohl für Sachverständige keinem Zweifel unterlegen; in den Kreisen der Käufer ist sie jedoch nicht unbeachtet geblieben, wie mehrfache Briefkastennotizen in den Photo-Zeitschriften bewiesen.

Ich habe deshalb einigemal Veranlassung genommen, durch Aufsätze in Fachblättern und Jahrbüchern auf das greifbar Falsche solcher Behauptungen hinzuweisen, die anscheinend alle aus der gleichen Quelle: den angeblichen Messungsresultaten von H. Cousin stammen; seine Versuchsbedingungen, die ich allerdings nur aus einem Referat kenne, zeigen ohne weiteres, daß sich aus seinen Resultaten keine allgemeinen Schlüsse auf die Überlegenheit des verkitteten oder unverkitteten Typus ziehen lassen.

Praktische Vergleiche, die ich mit dem Busch-Anastigmat „Omnar" und anderen, verkitteten Anastigmaten bei gleicher Brennweite und Öffnung anstellte, zeigten allerdings bezüglich der Lichtstärke stets eine Überlegenheit zugunsten des verkitteten Typus, jedoch nur eine geringe, wie er etwa den von mir früher (Eders Jahrbuch 1904 u. a. a. O.) durch Überschlagsrechnungen gefundenen Werten entspricht.

Da mir jedoch die zur Verfügung stehenden Einrichtungen zur praktischen Entscheidung dieser wichtigen Frage nicht genügend und einwandfrei erschienen, so sandte ich einen (unverkitteten) Busch-Anastigmat „Omnar", Serie II, F: 5,5, und einen verkitteten „Linear-Anastigmaten", F: 5,5, von Rietzschel-München — der angeblich doppelt so lichtstark sein soll — an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zur vergleichenden Prüfung auf Lichtstärke.

Die dort festgestellten Werte stimmen *relativ* mit den von mir seinerzeit in Eders Jahrbuch berechneten genau überein: setzt man die Lichtstärke des verkitteten Linear-Anastigmaten F: 5,5 gleich 100, dann ist — bei gleicher Brennweite und Öffnung — die Lichtstärke des Busch-Anastigmaten gleich 81; nach den von mir früher ohne Berücksichtigung der Absorption berechneten Werten ergibt sich ebenfalls die Zahl 81, was ja auch leicht erklärlich, da die bei beiden Objektiven annähernd gleiche Absorption beim Vergleich im Resultat verschwindet.

Ins praktische übersetzt heißt das: der unverkittete Busch-Anastigmat F: 5,5 war 19 % lichtschwächer als der verkittete Linear-Anastigmat F: 5,5 er wirkt also etwa so, als wenn der verkittete auf ca. F: 6 abgeblendet wird.

Zum besseren Verständnis der oben angegebenen Werte möchte ich — als ganz selbstverständlich — bemerken, daß die vergleichenden Messungen für die Platten*mitte* vorgenommen wurden, wie denn auch die allgemein übliche Bezeichnung der Lichtstärke nach dem Öffnungsverhältnis stets für die Platten*mitte* gilt.

Die Messungen wurden für den photographisch wirksamen, blauen und violetten Teil des Spektrums durchgeführt; um etwaige Ungenauigkeiten der Blendengröße von vornherein auszuschalten, wurden die beiden Vergleichsobjektive — deren Brennweiten übereinstimmten — mit vorn aufgesteckten Kappenblenden von genau gleicher Öffnung versehen, so daß jeder Einwand gegen die Richtigkeit der Messungsresultate hinfällig wird.

Der Kuriosität halber möchte ich noch mitteilen, daß von anderer Seite zum Vergleich der Lichtstärke die *Rand*partien der Platten benutzt worden sind; daß eine solche Versuchsanordnung ganz unzulässig ist, dürfte jedem klar sein, der bedenkt, daß hierbei der Winkel des Objektivs stark mitspricht.

Es ließe sich natürlich auf diesem Wege jedes nur erdenkbare Verhältnis herausrechnen. Vergleicht man nach diesem sonderbaren Prinzip z. B. die Lichtstärke eines Linear-Anastigmaten F:4,5 mit der eines Petzval-Porträtobjektivs F:3 für einen noch nutzbaren Winkel von etwa 50°, dann käme man zu dem Resultat, daß dieses als besonders lichtstark bekannte Objektiv (am Plattenrande) nur einen Bruchteil von der Lichtstärke des ersteren besitzt, weil es eben einen kleineren Winkel als jenes aufweist. — Derartige Vergleiche haben ja vielleicht auch ein gewisses Interesse, doch dürfen daraus keine Schlüsse auf die Lichtstärke im allgemeinen gezogen werden.

Verständlich wäre es vielleicht noch, den Vergleich für eine *mittlere* Strahlenneigung, 15—17°, durchzuführen, wobei allerdings die Resultate von den auf die Plattenmitte bezogenen wenig abweichen werden. Zum mindesten ist es aber notwendig, bei einem derartigen Vergleich stets besonders zu betonen, daß die *Rand*partien des Bildes in Betracht gezogen wurden, da jeder Unbefangene als selbstverständlich annehmen wird, daß der Vergleich sich, wie üblich, auf die Platten*mitte* bezieht.

Damit fällt auch die Behauptung, daß verkittete Anastigmate trotz ihres erheblich höheren Preises bei absolut gleicher Lichtstärke billiger seien als unverkittete; letztere können eben infolge ihrer geringen Linsenzahl wesentlich billiger hergestellt und geliefert werden als verkittete, so daß der geringe Unterschied in der Lichtstärke beim Vergleich der Preise einfach gegenstandslos wird.

Jeder der beiden Typen hat natürlich seine Vor- und Nachteile, die sich gegenseitig wohl die Wage halten, so daß nach dem oben festgestellten, von einer absoluten Überlegenheit des einen Typus über den anderen nicht mehr gesprochen werden kann.

(Eingegangen am 12. Mai 1905.)

Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeitsverhältnisse bei der Herstellung photographischer Papiere.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson U. S. A.

(Vortrag, gehalten auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin)
[Übersetzt von M. Seddig in Marburg a. L.].

Sobald man anfing photographische Papiere als neuen Handelsartikel herzustellen, erkannte man, daß die Temperaturverhältnisse dabei von großem Einfluß auf die Gleichmäßigkeit des Produktes sind. Dies tritt besonders bei der Herstellung von Gelatinepapieren hervor, weil das Festwerden oberhalb einer gewissen Temperatur nicht mehr statthat; aber sogar bei Kollodiumprodukten kann der Einfluß der Temperatur ein ganz beträchtlicher werden, sobald diese abnorm hoch steigt.

Beschränken wir uns spezieller auf Gelatinepapiere, so ist zu sagen, daß von einer gewissen Temperatur ab, bei etwa 25° C., das Erstarren der Emulsion beträchtlich verzögert wird oder überhaupt nicht stattfindet, was dann zur Folge hat, daß die Emulsion auf dem Papier umherfließt ehe sie zum Erstarren kommt und auf diese Weise einen ungleichen Guß verursacht. Gewisse Unregelmäßigkeiten beim Trocknen können in gleicher Weise sich bemerkbar machen, ohne sich jedoch auf alle die Fehler verallgemeinern zu lassen, welche ja jedem zur Genüge bekannt sind, wenn er je mit der Herstellung von Gelatinepapieren zu tun hatte. Feststellung finde jedoch die Tatsache, daß, wenn schon in Europa die Sommertemperatur die Sache schwierig macht, die Bedingungen noch weit ungünstigere sind in gewissen heißen und feuchten Sommer-Klimaten der Vereinigten Staaten. Aber trotz alledem sind die modernen Etablissements vollkommen imstande, sowohl an den heißesten Sommertagen wie auch im Winter ein stets gleich gutes Papier herauszugeben.

Hatten wir schon gesehen, daß die Temperatur von beträchtlichem Einfluß bei der Herstellung photographischer Papiere ist, so sind es noch weit mehr die *Feuchtigkeitsverhältnisse* in der Atmosphäre und es kann kommen, daß die mißlichsten Schwierigkeiten sich zeigen, wenn beide Faktoren sich unvorteilhafterweise kombinieren. Betrachten wir jetzt, worin der Einfluß der Luftfeuchtigkeit bei der Herstellung photographischer Papiere besteht: zunächst natürlich in einem verlangsamten Trocknen, welches wieder abhängig ist von der Art des Papieres.

Für alle diejenigen Papiere, welche Chlor- oder Bromsilberemulsionen tragen und all ihr Silber in unlöslichem Zustande enthalten (Entwicklungspapiere), besteht der ganze wahrnehmbare Effekt in einer Änderung ihrer Lichtempfindlichkeit; und zwar geben langsam getrocknete Brom- oder Chlorsilber-Entwicklungspapiere geringere Kontraste oder Deckung als solche, die in kürzerer Zeit getrocknet wurden.

Bei Auskopierpapieren, welche lösliche Silbersalze in Verbindung mit andern löslichen Salzen und freien Säuren enthalten, sind die

Folgen eines langsamen Trocknens weit beträchtlicher. Bei diesen kann es in der Tat als Generalregel gelten, daß ein rasches Trocknen die beste Gewähr für eine gute Qualität gibt.

Trocknet dahingegen das Auskopierpapier langsam und ist zu gleicher Zeit die Lufttemperatur und die Luftfeuchtigkeit eine hohe, so liefert dies Papier Abzüge von einer rötlichen Farbe, ist schwer zu tonen und die Bilder machen den Eindruck des „Eingesunkenseins". Derartige Auskopierpapiere finden jedoch keine Käufer und bekommen gar bald das vergilbte Aussehen von alten Auskopierabzügen, während Papier, welches mit genau der gleichen Emulsion gegossen wurde, ein ganz andres Verhalten zeigt, sobald es rasch und bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur getrocknet wurde; die Abzüge sind dann kräftiger und von einer schönen purpurvioletten Farbe und tonen auch schneller und besser. Diese Unterschiede sind dabei ganz überraschende, bis jetzt aber kaum allgemeiner bekannt, und worin auch die Ursache zu mancher ungerechten Beurteilung brauchbarer Rezepte für Auskopierpapiere zu suchen ist. Gar manche Experimentatoren, denen diese auftretenden Unterschiede ganz geläufig waren, schrieben sie Veränderungen der Zusammensetzung und der Natur ihrer Chemikalien zu, während doch in ganz überwiegendem Maße diese Differenzen herrührten von den Änderungen in Temperatur und Feuchtigkeit der Luft beim Trocknen. Der Einfluß der zum Trocknen erforderlichen Zeit ist mehr oder weniger deutlich erkennbar, je nach der betreffenden chemischen Zusammensetzung der Emulsion; zu sagen ist aber, daß selbst Kollodium-Auskopierpapiere davon betroffen werden.

Ganz unabhängig von dieser Verzögerung beim Trocknen mit seinen darausfolgenden Nachteilen spielt die Luftfeuchtigkeit eine ebenso große Rolle beim Gießprozeß, wo sie bei Gelatine-Emulsionen deren Festwerden verzögert.

Das Festwerden der Gelatine wird vornehmlich verursacht durch das Kälterwerden der Emulsion auf dem Papier. Denn sobald die Emulsion mittels der Gießmaschine auf dem Papier in einer Schichte ausgebreitet ist, gerät sie in Berührung mit der kälteren Atmosphäre und beginnt fest zu werden. Aber es darf dabei nicht vergessen werden, daß hierbei auch die Verdampfung eine Rolle spielt, da die flüssige Emulsion zufolge ihrer großen Oberfläche Neigung hat einen Teil ihres Wassergehaltes an die Luft abzugeben und zwar in einem Betrage, der von den Luftfeuchtigkeitsverhältnissen des Gießraumes abhängig ist. Bei verhältnismäßig trockener Luft findet recht lebhafte Verdunstung statt und zwar mit dem selbstverständlichen Resultate, daß die Flüssigkeitsschicht kälter als wie die umgebende Luft wird. Die Gelatine erstarrt dann also selbst bei einer Temperatur, welche unter andern Feuchtigkeitsverhältnissen der Luft ungeeignet wäre.

Alle diese Erscheinungen können aber noch weiter kompliziert sein durch Kapillarerscheinungen an der Flüssigkeitsoberfläche oder durch kapillare Absorptionen innerhalb der faserigen Papiermasse und zwar in der Weise, daß eine teilweise Scheidung herbeigeführt wird zwischen den löslichen und unlöslichen Bestandteilen der Emulsion, von welch letz-

teren einige wieder bis zu einer bestimmten Tiefe vorzudringen vermögen, anstatt einfach an der Oberfläche zu bleiben. Letzteres tritt besonders häufig dann ein, wenn das Rohpapier nicht richtig trocken war oder Gelegenheit hatte, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen. Bei Kollodium-Papieren bringt z. B. das Gießen in feuchten Räumen eine Menge von Nachteilen in der Papierqualität mit sich. Äther, Alkohol und ähnliche andre organische Lösungsmittel verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz rapid und kühlen dabei, indem sie Wärme absorbieren, das Papier manchmal bis unter den Taupunkt der Luft ab; dies hat dann zur Folge, daß kondensierter Wasserdampf sich auf dem betreffenden Papiere niederschlägt und dadurch die Qualität des Produktes gefährdet. Bei Kollodium-Emulsionen läßt sich dieser Übelstand jedoch durch Erhöhung der Temperatur im Arbeitsraume beseitigen.

Wie schon oben gesagt, bewegt sich der Wechsel im Betrage der Luftfeuchtigkeit in europäischen Gegenden nicht in solchen extremen Grenzen, wie in einigen Teilen der Vereinigten Staaten. In New-York z. B. wird die Sommerwitterung bisweilen sogar ziemlich kritisch für die Fabrikanten photographischer Materialien. So sind während der Monate Juni, Juli, August und September Tagestemperaturen von 37° C. im Schatten keine Seltenheit. Dabei zeigt aber das Hygrometer den Taupunkt bei 24° C. und höher an; d. h. in andern Worten: alle Gegenstände, welche unter 24° C. abgekühlt werden, kondensieren auf ihrer Oberfläche die Luftfeuchtigkeit, so daß also ein bei dieser Temperatur hergestelltes Papier statt zu trocknen, feucht wird.

Im folgenden gebe ich einige Auszüge aus den offiziellen Beobachtungen, welche von dem Wetterbureau der Vereinigten Staaten in der City von New-York gemacht wurden; sie geben ein Bild von den außerordentlichen Kontrasten zwischen abnorm großer Lufttrockenheit im Winter und abnorm hohem Feuchtigkeitsgehalt im Sommer. — Wohl zu beachten ist aber dabei, daß alle diese Beobachtungen in dem luftigsten und kühlsten Teile von New-York und auf dem Dache eines 20 Stockwerke hohen Gebäudes gemacht wurden, und daß diesen Daten somit keinen direkten Anhalt geben für die weit ungünstigeren Ver-Verhältnisse weiter unten und ebenso nicht für Straßen und Plätze von niedrigerer Lage. Während in den offiziellen Tabellen Taupunkte von 24° C. als Maximum angegeben werden, habe ich jedoch bei meinen täglichen Beobachtungen in einer Fabrik auf dem Lande gefunden, daß Taupunkte bei 24°, 25° und 26° C. recht häufig sind.

(Siehe Tabelle Seite 212.)

Um derartigen ungünstigen Verhältnissen zu begegnen, hat man seit einer Reihe von Jahren versucht mittels Eismaschinen eine künstliche Kühlung der Räume zu bewirken. Unzweifelhaft erleichtert dieses das Festwerden der Gelatine, der größere Nachteil eines langsamen Trocknens wird damit jedoch nicht behoben, da man ganz im Gegenteil mit der Erniedrigung der Lufttemperatur noch näher an den Taupunkt herankommt.

Im Jahre 1895 unternahm ich es, dies Problem von einer andern Seite her anzufassen, indem ich Kältemaschinen nicht direkt zur Ab-

Einige Temperatur- und Taupunktsangaben, wie sie vom Wetterbureau der Vereinigten Staaten in der City von New-York während des Jahres 1901 registriert wurden.

	Taupunkt °C.	Temperatur °C.	
3. Januar	−13	−8	
4. „	−13	−7	
18. „	−17	−10	
20. „	−18	−13	
5. Februar	−14	−7	
6. „	−17	−7	
13. „	−16	−11	
23. „	−17	−14	
27. „	−15	−14	
		Minimum	Maximum
28. Juni	21	26	33
29. „	21	31	34
30. Juni	22	31	34

	Taupunkt °C.	Temperatur °C.	
		Minimum	Maximum
1. Juli	22	23	27
3. „	23	27	34
5. „	22	24	32
16. „	24	27	30
18. „	23	28	32
3. August	22	27	30
10. „	23	28	31
17. „	23	28	30
20. „	23	26	28
22. „	23	25	29
23. „	22	25	29
12. September	22	24	26

kühlung, sondern vielmehr dazu benutzte, der Luft ihren Feuchtigkeitsgehalt zu entziehen, indem ich letztere in die Kühlkammern einer Eismaschine einströmen ließ. Die auf solche Weise getrocknete und abgekühlte Luft wurde dann in die Gießräume gelassen, wo sie wieder auf einen geeigneten Betrag erwärmt wurde. Meine ersten Versuche in dieser Richtung waren genügend erfolgreich, um die Kosten für die Ausführung einer größern derartigen Einrichtung zu rechtfertigen. Seitdem wurde dann auch von einer ganzen Reihe von Fabrikanten dieses Verfahren angewendet.

Dieses System ist in verschiedenster Weise verwendbar. Z. B. so, daß man um Schlangenrohre kaltes Salzwasser oder gekühltes Ammoniak spülen läßt. Feuchte Luft, welche durch diese Kühlkörper hindurchstreicht, verliert durch Kondensation ihren Gehalt an Wasser, welches gefriert. Nachträglich wird dann die Luft auf die erforderliche Temperatur gebracht.

Manchmal, wenn z. B. die Fabrik in einer großen Stadt gelegen oder wenn sonst guter Grund vorhanden ist anzunehmen, daß die Außenluft Staub- und sonstige schädliche Partikelchen enthält, kann *dieselbe* Luft immer und immer wieder benutzt werden, ohne daß sie den Trockenraum zu verlassen braucht; es ist nur nötig sie mittels eines Gebläses in den Kühlapparat zu leiten, in welchem sie dann in der Gestalt von Eis all das im Trockenraume aufgenommene Wasser abgibt, um danach trocken und nach neuerlichem Anwärmen wieder in den Trockenraum eingelassen zu werden. Eine derartige Kühlanlage von geeigneter Größe ist vollkommen imstande, den schädlichsten Lufteinflüssen zu begegnen und gibt die Möglichkeit, vollkommen gleichmäßige Fabrikationsprodukte zu erzielen.

Bislang befaßten wir uns nur mit den Mißständen, die sich aus einer zu großen Luftfeuchtigkeit ergeben. Erwähnt soll aber jetzt noch werden, daß auch zu trockene Luft bei manchen Papiersorten recht nachteilig

wirken kann. In New-York z. B. kommt es während der Wintermonate regelmäßig vor, daß der Taupunkt abnorm niedrig liegt und unglaublich leicht elektrostatische Elektrizität durch Reibung oder Druck entsteht. Meine amerikanischen Freunde können es hier ganz leicht bestätigen, daß man im Winter, wenn man mit einem Schlüssel in der Hand in einem mit Teppich belegten Zimmer einhergeht, einen kleinen aber glänzenden Funken erhält, sobald man den Schlüssel dem Metalle des Türschlosses nähert. Ebenso kommt es häufig vor, daß Papier, welches in Stücke gerissen wurde, an der Hand haftet infolge seiner elektrischen Ladung. Kein Wunder ist es dann, wenn in den Fabriken die Treibriemen sich so stark elektrisch laden, daß man Funken von 30 und mehr Zentimeter Länge erhalten kann. Ganz außerordentlich störend werden jedoch diese Erscheinungen, wenn große Mengen photographischer Papiere an den Aufwickel- und Schneidemaschinen in Arbeit sind. Bei den Rohpapieren zeigen sich diese Erscheinungen gleich nach dem Verlassen der Papiermaschine und der Kalander und beim Aufwickeln. Bisweilen können die elektrostatischen Ladungen so starke werden, daß eine große Menge von Funken entstehen, die mit jenem typischen Geräusche überspringen.

Infolge dieser elektrischen Ladungen zieht das Papier kleine, in der Luft herumfliegende Staubteilchen und ähnliches an, falls sie sich in genügender Nähe befinden. Um diesem Übelstande zu steuern, ist eine ganze Reihe von Methoden anwendbar, welche alle bezwecken, die elektrischen Ladungen von der Papieroberfläche zu entfernen. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man ein leichtes Metallkettchen mit seinem einen Ende mit der Maschine verbindet (also „erdet"), während die übrige Kette lose und quer über dem sich darunter fortbewegenden Papiere aufliegt. Messing- und Stahlketten dürfen dabei nicht verwendet werden, weil sie bei ihrer Abnutzung störende Metallpartikelchen auf der Papieroberfläche hinterlassen; silberne Kettchen dienen diesem Zwecke am besten. Statt der Metallketten bediente ich mich metallischer Kämme, deren scharfe Zähne bis auf 1 cm dem vorüberziehenden Papiere genähert waren. In solchen Räumen, wo Barytpapier durch die Kalander geht, lassen sich elektrostatische Ladung in genügender Weise dadurch hintanhalten, daß man fortwährend Dampf in die Luft leitet oder Wasser irgendwie mechanisch zerstäuben läßt, was den gleichen Effekt gibt, ohne aber gleichzeitig die Temperatur zu erhöhen. Als sehr vorteilhaft fand ich es außerdem, den Fußboden des Arbeitsraumes mit Wasser zu besprengen, welchem etwa 10 % Rohglyzerin zugesetzt waren. Alle diese Vorsichtsmaßregeln sind natürlich nur bei sehr trockener Witterung erforderlich.

Das Aufwickeln und Schneiden von lichtempfindlichen Papieren kann bei hoher Lufttrockenheit gar mancherlei Schwierigkeiten begegnen. Bei Auskopierpapieren sind diese Schwierigkeiten rein mechanischer Natur, indem z. B. das Aufwickeln und Schneiden mehr Arbeit macht. Auch ist es mir vorgekommen, daß sehr trockene Auskopierpapiere dabei ihre Schicht losließen. Andrerseits sind die chemischen Eigenschaften der Papiere am besten, wenn das Papier recht trocken ist.

Anders liegt die Sache für Entwicklungspapiere. Denn wenn diese zu trocken aufgewickelt oder sonstwie behandelt werden, so zeigen sich bei ihnen die sogenannten „Oberflächen-Marken". Es ist schwer zu entscheiden, woher sie kommen, ob einfach durch mechanische Reibung, durch Druck oder durch irgendwelche elektrische Erscheinungen. Was auch ihre Ursache sein mag, sie zeigen sich immer erst beim Entwickeln auf der Bildoberfläche und erscheinen bisweilen als parallele Linien, manchmal als unregelmäßige Marken, die immer an denjenigen Teilen der Oberfläche zu finden sind, welche etwas hervorragen und auf diese Weise in nähere Berührung mit der nächsten Papierlage kommen. Unter solchen Verhältnissen erfahren die Brom- oder Chlorsilberkörner eine eigentümliche Veränderung, welche derjenigen durch das Licht bewirkten ganz ähnlich ist und auch erst durch den Entwickler sichtbar wird. Daß diese Veränderungen nur in den obersten Lagen der photographischen Schicht vor sich gehen, folgt daraus, daß es möglich ist, nach dem Entwickeln, Fixieren und Trocknen des Bildes, diese „Marken" ohne Schädigung des Bildes zu entfernen. Erreichen kann man dies durch Abreiben der Oberfläche mittels eines in Alkohol getauchten Wattebausches. Eine andre Tatsache, welche dafür zu sprechen scheint, daß diese „Marken" verschieden von einem latenten Bilde sind, ist die, daß es gelingt, durch Zusatz von 1—2 Tropfen KCN-Lösung zum Entwickler die Entstehung der „Marken" zu verhindern, während das übrige Bild sich vollkommen normal entwickelt.

Wir wissen, daß Druck das Bromsilber verändert, so daß es später von Entwicklersubstanzen reduziert werden kann; wir wissen ebenso, daß elektrostatische Entladungen auftreten, wenn lichtempfindliche Films oder Bromsilberpapiere schnell aufgewickelt werden, und „Marken" verursachen, welche bei der Entwicklung herauskommen. Ich weiß nicht, inwieweit die beiden Erscheinungen in Zusammenhang stehen mit den oben beschriebenen Fehlern der Entwicklungspapiere; das aber weiß ich, daß beide sich vornehmlich dann zeigen, wenn die Atmosphäre recht trocken ist und daß sie leicht vermieden werden können, wenn die Bearbeitung der Entwicklungspapiere in Räumen erfolgt, deren Feuchtigkeitsgehalt auf normaler Höhe gehalten wird.

Ich schließe mit dem Bemerken, daß in wohleingerichteten photographischen Fabriken Hygrometer und Elektroskop ebenso oft zu Rate gezogen werden sollten, als wie das Thermometer.

Referate.

Preislisten etc.

Die Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie zu München (Direktor Emmerich) hat im Oktober 1904 eine graphische Abteilung eröffnet, welche im Wintersemester den Kunstlichtdruck (Einfach- und Doppelton-Glanzlichtdruck, sowie Pigmentimitation), im Sommersemester die Heliogravüre pflegt. Gegenstand des Unterrichts

bilden die photographische Technik, das Präparieren der Druckplatten, sowie der Druck auf Hand- und Schnellpressen; das Unterrichtsjahr beginnt alljährlich am 1. Oktober. — Die der Redaktion übersandten Muster von Einfach- und Doppeltondruck verschiedenen Formats (bis 47:35) stellen Reproduktionen von Gemälden resp. Naturaufnahmen dar und legen beredtes Zeugnis ab sowohl von der Vortrefflichkeit der Einrichtungen der graphischen Abteilung und des Unterrichts, sowie auch von den Fertigkeiten der Schüler nach halbjährigem Unterricht. Wir wünschen der neuen Abteilung ein gutes Gedeihen. — Vom 13.—22. April fand der 4. Meisterkurs für Photographen statt.

Die Firma C. A. Steinheil Söhne, München, versendet zurzeit einen neuen ausführlichen Katalog über *zwei neue Modelle* (III und IV) ihres vor zwei Jahren auf den Markt gebrachten Universalapparats *Alto Stereo Quart* für Einzel-Stereo- und Fernaufnahmen im Formate 9:12 cm vermittelst dreier Objektive (Orthostigmate) auf einem einzigen Brett. *Modell* III *ist mit einem Schlitzverschluß* vor der Platte und lichtstarken Objektiven ausgestattet. *Modell* IV *besitzt Fallverschluß mit Luftbremse* hinter den Objektiven und ist zur gleichzeitigen abwechselnden Verwendung von Rollfilms und Platten eingerichtet. Sechs Aufnahmen in verschiedenen Größen (darunter zwei Stereo), vom gleichen Standpunkt aus aufgenommen, sind dem Kataloge beigegeben und veranschaulichen die Vielseitigkeit des Apparats. Der Katalog steht Interessenten gegen Einsendung von M. —.50 zur Verfügung.

Dr. J. H. Smith & Co., Zürich-Wollishofen. Beschreibung und Anweisung für die Behandlung von Smiths mehrschichtigen Farbenplatten. Die Teilnegative werden in gewöhnlicher Kamera und Kassette mit einer einzigen Aufnahme aufgenommen. Momentaufnahmen sind möglich. Zwischen den drei übereinander liegenden farbenempfindlichen Schichten befinden sich Kollodiumhäute, welche die nachträgliche Trennung der Schichten ermöglichen.

Herr Kommerzienrat Goerz, der Begründer und jetzige Aufsichtsratvorsitzende der optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Friedenau, hat, nachdem er bereits im Vorjahre 100 Stück Aktien der Gesellschaft zum besten der Beamten und Arbeiter der Firma gestiftet hat, auch in diesem Jahre dieselbe Anzahl Aktien zum gleichen guten Zweck zur Verfügung gestellt. Die Anstalt verteilt wie im Vorjahre 15 % Dividende.

Die Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie zu München (Direktor Emmerich) empfing am 11. April den Besuch des bayrischen Ministerpräsidenten, des Staatsministers Freiherrn von Podewils, welcher unter Führung des Herrn Direktors Emmerich die photographische Abteilung, die Versuchsstation und die graphische Abteilung besichtigte. Die Fachlehrer, Herren Lähnemann, Spörl und Urban, erläuterten und demonstrierten dem Herrn Staatsminister die einzelnen photographischen Verfahren, Methoden der gerichtlichen Photographie, den Lichtdruck u. a.

Talbots Jahrbuch, Jubiläumsausgabe. Reich illustriertes Preisverzeichnis, 160 S.

Twentieth Century Photographer. Herausgegeben von Walter K. Schmidt Co., Grand Rapids, Mich.

Photographic Scraps. Herausgegeben von der Firma Ilford, London.

Charles Mendel, Paris. Katalog über photographische Werke. 14. S.

Spindler & Hoyer, Göttingen. Preisliste X enthält Abbildungen und Beschreibungen folgender Apparate: Meteoroskop mit photographischer Kamera (Wiechert), Meßapparat für photographische Platten (Schwarzschild), Zenitkollimator für photographische Ortsbestimmung (Schwarzschild), Gitterspektrograph (Gaylord [Buffalo]), Mikrowage (Nernst), Projektionsapparat (Krall), Apparate für luftelektrische Messungen (Gerdie), Libellenprüfer (Wiechert), Galvanometer, Inklinatorien.

Klassiker der Kunst in Gesamtausgaben. 1. Serie: Raffael, Rembrandt, Tizian, Dürer, Rubens, mit über 1800 Abbildungen. 70 Lieferungen à 50 Pf. — Die erste Lieferung enthält vortreffliche Reproduktionen nach Raffael, Dürer u. a., sowie biographische Mitteilungen über Raffael. Im fertigen Band sollen die gesamten Werke eines Meisters in geschlossener Reihe vorgeführt werden; der Text soll sich nicht zwischen die Abbildungen drängen, wird vielmehr als Einleitung bezw. Anhang beigegeben.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie Sektion IX: Photochemie und wissenschaftliche Photographie.

Der VI. Internationale Kongreß für angewandte Chemie wird in der Osterwoche 1906 in Rom abgehalten werden.

Der Präsident der „Società Fotografica Italiana" (Florenz, Via Alfani 50), in seiner Eigenschaft als Präsident des Organisations-Komitees für die Sektion IX, beehrt sich hiermit, alle Forscher im Gebiete der Photochemie und der wissenschaftlichen Photographie zur Teilnahme an diesem Kongresse ganz ergebenst einzuladen.

Gefällige Mitteilungen wollen ehetunlichst an die vorerwähnte phot. Gesellschaft, mit eventueller Angabe der Vorträge, welche der betreffende Teilnehmer zu halten, oder der Mitteilungen, welche er zu machen gedenkt, gerichtet werden.

Das Programm der zu haltenden Sitzungen sowie der vorzunehmenden Exkursionen usw. wird rechtzeitig den Teilnehmern mitgeteilt werden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 6.

Bemerkung zu E. Pringsheims Beweis des Kirchhoffschen Satzes.

Von M. P. Rudzki.

Ich erlaube mir im folgenden auf eine, wie mir scheint, nicht unwichtige Lücke in dem von Herrn Prof. Pringsheim gegebenen Beweise[1]) des Kirchhoffschen Satzes hinzuweisen. Ich meine nämlich dasjenige Stadium der Beweisführung, wo Prof. Pringsheim zeigen will, daß in einem gleichtemperierten Raume, dessen Wände für Strahlung undurchlässig sind, die Strahlung weder von der Form des Raumes noch von der Natur der in ihm enthaltenen Körper abhängig[2]) ist. Um dies zu beweisen, schreibt Prof. Pringsheim[3]) die Gleichungen:

$$\int_0^\infty A_\lambda e_\lambda \, d\lambda = \int_0^\infty A_\lambda e_{1\lambda} \, d\lambda = \ldots\ldots = \int_0^\infty A_\lambda e_{n\lambda} \, d\lambda \qquad (I)$$

und behauptet folgendes: „Da der Körper K ganz willkürlich, A_λ daher eine ganz willkürliche von e_λ unabhängige Funktion von λ ist, so kann diesem System von Gleichungen allgemein nur genügt werden, wenn:

$$e_\lambda = e_{1\lambda} = \ldots\ldots = e_{n\lambda} \qquad (II)$$

ist.“

In der Tat sind die Gleichungen (II) vielleicht allgemein, aber gewiß nicht immer, eine Konsequenz der Gleichungen (I); man kann im Gegenteil sehr viele Funktionen A_λ und e_λ angeben, welche die Gleichungen (I) befriedigen, trotzdem die $e_{n\lambda}$ den Gleichungen (II) nicht genügen. — Setze man z. B:

$$A_\lambda = \alpha, \; e_\lambda = \frac{\sin \beta \lambda}{\lambda}, \; e_{1\lambda} = \frac{\sin \beta_1 \lambda}{\lambda} \; \ldots\ldots \; e_{n\lambda} = \frac{\sin \beta_n \lambda}{\lambda},$$

1) E. Pringsheim, Einfache Herleitung des Kirchhoffschen Satzes. Verh. der deutschen physik. Gesellschaft im Jahre 1901, S. 81—84; auch bei H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. S. 37 ff., sowie diese Zeitschr. I. S. 360. 1903.

2) l. c. S. 83.

3) l. c. S. 82.

wo α, β, β_1 . . . . β_n verschiedene ganz willkürliche positive Konstanten sind. Man sieht sofort, daß die Gleichungen (II) nicht befriedigt sind, trotzdem A_λ von den $e_{n\lambda}$ unabhängig ist und die Gleichungen (I) bestehen, indem bekannterweise

$$\int_0^\infty \frac{\alpha \cdot \sin \beta\lambda}{\lambda} d\lambda = \frac{\pi}{2} \cdot \alpha$$

für alle positiven Werte von β.

Allgemeiner befriedigt die Gleichung (I) die Annahme:

$$A_\lambda = \alpha, \quad e_\lambda = \frac{F(\beta\lambda)}{\lambda} \quad . \; . \; . \; . \quad e_{n\lambda} = \frac{F(\beta_n \lambda)}{\lambda},$$

wo F eine sonst willkürliche nur so beschaffene Funktion ist, daß das Integral endlich bleibt, und α, β . . . . β_n gewisse willkürliche positive[1]) Konstanten bedeuten. Gleichzeitig aber sind die Gleichungen (II) nicht befriedigt.

Außer diesen Beispielen können noch viele andere angeführt werden, auch solche, in denen A_λ eine mit λ variable Größe ist.

Es zeigt sich also, daß der Schluß von den Gleichungen (I) auf die Gleichungen (II) nicht immer berechtigt ist, daß man vielmehr denselben erst dann ziehen kann, wenn die Beschaffenheit der Funktionen A_λ und $e_{n\lambda}$ hinreichend bekannt ist, um eine Untersuchung der Natur der Integrale (I) zu gestatten. Erst dann kann man entscheiden, ob die Gleichheit dieser Integrale die Gleichheit der Funktionen $e_{n\lambda}$ erfordert oder nicht. Solange aber diese Untersuchung fehlt, hat man keine Garantie dafür, daß die Funktionen A_λ und $e_{n\lambda}$ eben nicht diejenige Beschaffenheit besitzen, bei welcher die Gleichungen (I) befriedigt sind, obgleich gleichzeitig die Gleichungen (II) nicht bestehen.

(Eingegangen am 6. Juli 1905.)

Über Momentaufnahmen mit Schlitzverschluß vor der Platte.

Von U. Behn und W. Heuse.

(Mit 10 Figuren.)

Unter dem gleichen Titel veröffentlichte vor kurzem Herr E. Bose[2]) eine interessante Diskussion über den prinzipiellen Fehler

1) In gewissen Fällen kann das Vorzeichen der Konstanten β ohne Belang sein.
2) Physik. Zeitschr. 6. S. 151. 1905.

von Momentaufnahmen, die mit Hilfe eines vor der Platte laufenden Schlitzverschlusses angefertigt sind. Derartige Aufnahmen zeigen nämlich eine Verzerrung des Bildes, die dadurch entsteht, daß die einzelnen Plattenstreifen beim Vorübergange des Schlitzes zeitlich nacheinander belichtet werden, und die, wie Herr Bose durch Aufnahmen von schnell bewegten Objekten illustriert, recht störend werden kann.

Da wir seit längerer Zeit Aufnahmen liegen haben, die sich auf das gleiche Thema beziehen, sei es gestattet, der zitierten Arbeit einiges hinzuzufügen, wobei im Interesse des Zusammenhanges manches zu wiederholen sein wird.[1])

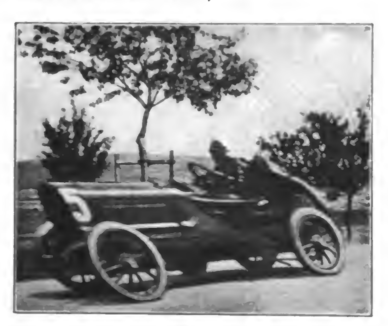


Fig. 1.

Benutzt man einen in vertikaler Richtung laufenden Schlitz, so wird bei der Abbildung eines horizontal bewegten Gegenstandes die Verzerrung am deutlichsten an denjenigen Linien des Objekts erkannt, die, in Wirklichkeit vertikal, schräg abgebildet werden, wie z. B. in Fig. 1 die vorderen Kanten des Automobils. An den Radspeichen sieht man zugleich, wenigstens andeutungsweise, wie rotierende Radien vom Schlitzverschluß wiedergegeben werden.

Verzerrte Abbildungen radiärer Streifen, wie sie Herr Bose konstruiert (l. c. Fig. 3), können natürlich auch direkt durch Photographie gewonnen werden. Hierzu diente uns folgende Anordnung:

Als abzubildenden Gegenstand benutzten wir eine schwarze,

1) Die einschlägige Literatur ist uns hier nur teilweise zugänglich. Vgl. z. B. Eders Jahrbuch **1902.** S. 142; ferner Sigriste, Photo-Gazette S. 155. 1903 u. C. R. **130.** S. 82. 1900.

kreisförmige Pappscheibe von 50 cm Durchmesser, auf der diametral ein 1 cm breiter, weißer Kartonstreifen aufgeklebt war. Ein Motor, der nach kurzer Zeit eine konstante Tourenzahl erreichte, ließ die Scheibe um ihren Mittelpunkt rotieren. Die Kamera (Format 13 × 18) war mit einem Objektiv von 210 mm Brennweite ausgerüstet. Da das Bild auf der Mattscheibe 10 cm Durchmesser hatte, wurde der Verschluß annähernd in seinem ganzen Wirkungsfeld ausgenutzt. Die Zahl der Umdrehungen der Scheibe konnte zwischen 2 und 8 pro Sekunde variieren, die Geschwindigkeit des Schlitzes betrug etwa 50 cm pro Sekunde, seine Breite 9 mm.[1])

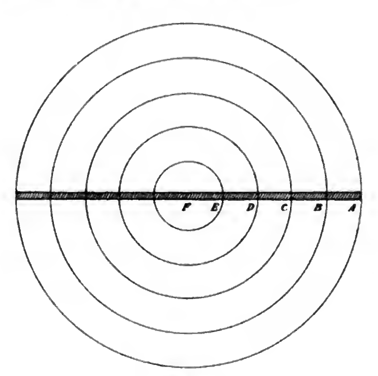


Fig. 2.

Wenn sich die Scheibe dreht, so wird die vertikale Komponente der Bewegung des Punktes *A* (Fig. 2) auf dem Streifen nahe dem Rande der Scheibe im Ort-Zeit-Diagramm durch eine Sinuskurve *a* (Fig. 3) dargestellt. Den Bewegungen der Punkte *B, C, D, E, F* entsprechen ähnliche Kurven mit kleineren Amplituden.

Wenn wir in demselben Diagramme die Bewegung des Schlitzes darstellen, so erhalten wir unter Annahme konstanter Bewegungsgeschwindigkeit und unendlich kleiner Spaltbreite eine gerade Linie, deren Lage bestimmt wird durch den Moment des Eintretens in das Gesichtsfeld, d. h. die Abschnitte auf den Koordinatenachsen,

1) Diese pflegt bei älteren Schlitzverschlüssen selten über die ganze Länge des Schlitzes dieselbe zu sein; hier variierte sie um etwa 5 %.

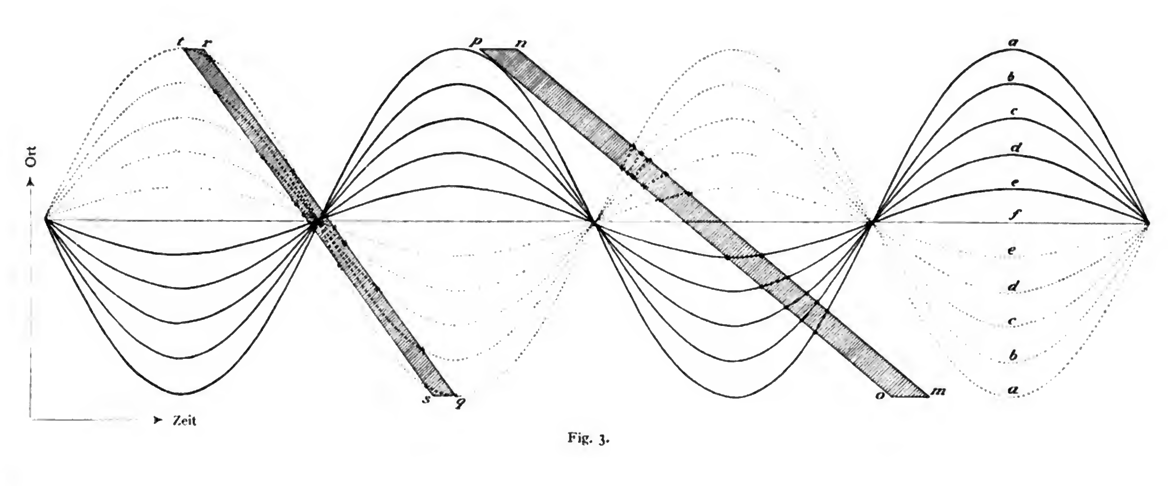


Fig. 3.

und durch die Geschwindigkeit des Schlitzes, d. h. den Winkel, den die Linie mit den Achsen bildet. Im Falle einer beschleunigten

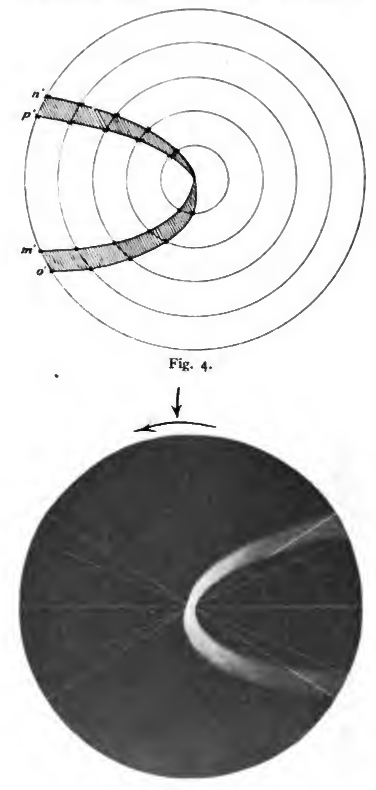


Fig. 4.

Fig. 5.

Bewegung wird diese Linie gekrümmt, ferner je nach der Breite des Schlitzes durch ein entsprechend breites Band in der Zeichnung dargestellt werden. Den Schnittpunkten dieses Bandes mit den

Sinuskurven entspricht ein Zusammentreffen des Schlitzes mit entsprechenden Punkten des Streifenbildes. Aus diesen Punkten können wir rückwärts die verzerrten Abbildungen konstruieren.

In Fig. 3 stellen die Linien $m\,n$ und $o\,p$ die vordere resp. hintere Kante des Schlitzes dar. Konstruieren wir aus den Schnittpunkten dieser Linien mit den Sinuskurven ein Verzerrungsbild, so erhalten wir die Kurven $m'\,n'$ und $o'\,p'$ in Fig. 4. Die Größe des von diesen beiden eingeschlossenen Raumes hängt von der Breite des Schlitzes ab. Eine derartige Figur zeigt Platte I (Fig. 5). Solche Kurven, bei denen der Schlitz den Streifen, ihm (und zwar beiden Hälften) entgegenlaufend, zweimal trifft, erhält man sehr häufig; wie Fig. 3 zeigt, liegen für sie die Bedingungen des Auftretens besonders günstig, da der Moment des Eintretens des Schlitzes in ziemlich weiten Grenzen variiert werden kann.

Eine Figur von besonderem Interesse ergeben die Schnittpunkte der Linien $q\,r$ und $s\,t$ mit den Sinuskurven. In diesem Falle trifft der Schlitz die entgegenkommende Hälfte des Streifens beim Durchgange durch die Horizontallage, dem Augenblicke größter Geschwindigkeit in vertikaler Richtung. Hierbei wird er beinahe unverzerrt abgebildet. Der mit dem Schlitze laufende Arm, dessen äußeres Ende dreimal getroffen wird bei a, b und c (Fig. 6b, Platte II), ist hammerförmig verzerrt. Das aus den Schnittpunkten konstruierte Bild zeigt Fig. 6. Dieses dreimalige Zusammentreffen und die daraus entstehende Abbildung kann man nur erhalten, wenn die Geschwindigkeit des Schlitzes etwas kleiner ist als der Maximalwert der vertikalen Komponente der Bewegung des Punktes A; denn nur in diesem Falle wird es möglich sein, daß der Schlitz zuerst den Punkt überholt, dann von ihm überholt wird und ihn zuletzt, wenn die vertikale Geschwindigkeit des Punktes wieder abnimmt, noch einmal trifft.

Zwischenstufen dieser beiden charakteristischen Typen zeigen die Figg. 7 und 8 (Platten III und IV). Bei beiden Platten wird der mit dem Schlitz laufende Arm zuerst nahe seinem äußeren Ende getroffen, und dann beginnt die Abbildung des ganzen Streifens vom anderen Ende her. Während aber bei Platte III die der Peripherie naheliegenden Teile des sich in gleicher Richtung bewegenden Armes den Schlitz zuerst überholen, dann von ihm überholt werden, sind diese Punkte bei Platte IV nur bis in den Schlitzraum gekommen und bleiben dann wieder zurück, ohne ihn überholt zu haben. Dadurch erscheint bei Fig. 7 (Platte III) ein belichtetes Segment mit

dunklem Kern *k k k*, wie wir es auch bei Platte II hatten, während bei Fig. 8 der dunkle Kern fehlt.

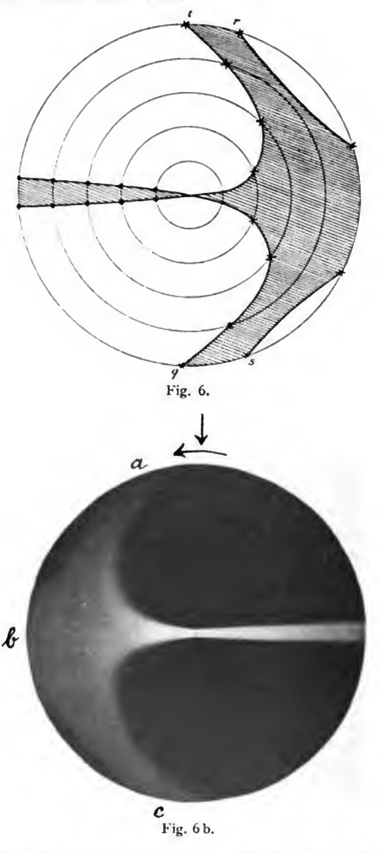


Fig. 6.

Fig. 6b.

Diese Einzelheiten ergeben sich natürlich auch analytisch, wenn man die Geschwindigkeit des rotierenden Streifens und diejenige

des Schlitzes als konstant annimmt nach einer Formel von der Form

$$r \sin \varphi = a \eta + b,$$

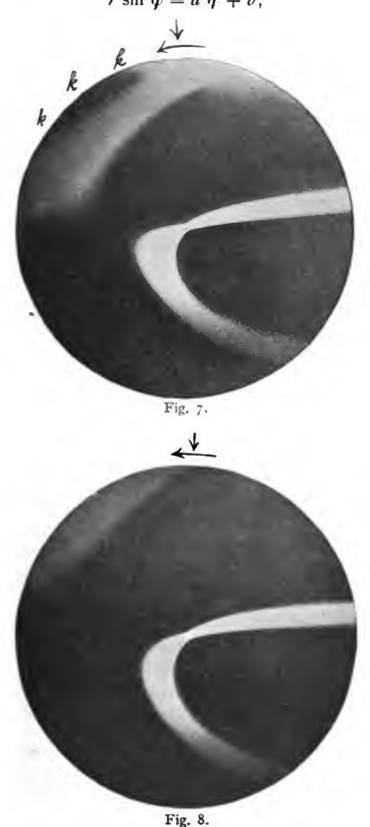


Fig. 7.

Fig. 8.

wo a das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten und b die Phasenkonstante ist.

Recht hübsch objektiv demonstrieren kann man Verzerrungen wie Fig. 5—8, indem man das Bild eines Schlitzes über eine (recht große) rotierende Scheibe mit diametralem Streifen ablaufen läßt.[1])

Begreiflicherweise können aber auch, wenn man von so extremen Fällen, wie den zuletzt genannten, absieht, die Verzerrungen störend werden.

Bei der Erörterung, wie diesem Mangel der Schlitzverschlüsse zu begegnen sei, ist es wohl am besten, die Momentaufnahmen nach ihrem Zwecke in zwei Gruppen zu teilen. Entweder man will eine Abbildung bewegter Objekte (z. B. zu photogrammetrischen Zwecken) erhalten, bei der es vor allem darauf ankommt, jede Verzerrung des Objekts, selbst auf Kosten der Schärfe, zu vermeiden, da es, selbst wenn man die Verzerrung durch Messung bestimmen kann, unbequem bleibt, es zu tun; oder man wünscht einen schnell bewegten Gegenstand möglichst scharf abzubilden. Ersteres wird meistens die Absicht bei wissenschaftlichen Photographien, letzteres die des Fach- und Amateurphotographen sein.

Im ersten Falle tut man gut, den Verschluß in die Blendenebene zu legen, wie Herr Bose vorschlägt; man verzichtet aber dabei auf alle Vorteile, die ein dicht[2]) vor der Platte laufender Schlitzverschluß bietet; vor allem auf die Ausnutzung der vollen Öffnung des Objektivs.

Im zweiten Falle wird man aber den Schlitzverschluß vor der Platte beibehalten. Nur ist zu beachten, daß man, wenn möglich, *den Schlitz in Richtung der schnellsten Bewegung des Objektes laufen lassen muß*, wie sich ja auch aus den oben diskutierten Aufnahmen ergibt. Ferner wird man die Belichtungszeit für die ganze Platte möglichst kürzen, d. h. erst die treibende Feder tunlichst anspannen und dann erst, soweit noch nötig, den Schlitz verengen. Von diesen Postulaten ist bei den in der zitierten Abhandlung als Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Aufnahmen das erste jedenfalls nicht befolgt,[3]) und so lassen diese den allerdings vorhandenen prinzipiellen Fehler der Schlitzverschlüsse schlimmer erscheinen, als

1) Bei der photographischen Aufnahme geschieht dasselbe, nur daß dort das Bild der Scheibe mit dem wirklichen Schlitze zusammenfällt. Es empfiehlt sich, den Schlitz bei obiger Demonstration nicht zu eng zu wählen.

2) Sigriste-Verschluß, C. R. **130.** S. 82. 1900.

3) Das zweite (einen guten Apparat vorausgesetzt) vielleicht auch nicht vollkommen, da man nach Sigriste dem Schlitz eine Geschwindigkeit von $250 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ geben kann.

er wirklich ist; denn eine geringe Verkürzung des Wagens, wie man sie bei horizontal laufendem Schlitz erhielte, würde kaum störend empfunden werden.

Zum Schluß soll noch einiges über die Geschwindigkeit von Schlitzverschlüssen hinzugefügt werden. Schon die oben wiedergegebenen Aufnahmen gestatten eine Ausmessung nicht nur der Gesamtbelichtungszeit, sondern auch der Expositionszeit der einzelnen Bildpunkte.

Würde der Verschluß mit konstanter Geschwindigkeit (wie oben annäherungsweise angenommen) ablaufen, so würde die Belichtungszeit für alle Bildpunkte die gleiche sein. Aber schon aus den Pl. I bis IV könnte man rechnerisch finden, daß dies nicht der Fall ist.

Wesentlich übersichtlicher gestalten sich Aufnahmen, die nach folgendem Prinzip angefertigt sind. Man photographiert einen vertikalen ruhenden Streifen, während die Kamera sich mit konstanter Geschwindigkeit um eine vertikale Achse dreht.[1]) Die Ausführung gestaltete sich relativ einfach: versilberte Glaskugeln[2]) wurden auf einen Faden gereiht, vertikal aufgehängt und intensiv beleuchtet. Die Kamera, deren Trägheitsmoment künstlich vermehrt war, war auf vertikaler Achse (Fahrradnabe) mit so geringer Reibung drehbar, daß ihre Geschwindigkeit während einer ganzen Umdrehung etwa nur um 1 $^0/_0$ abnahm.[3]) Da sich die Kamera während der Aufnahme nur etwa um 30^0 dreht, ist der Fehler, der durch die Inkonstanz der Bewegung verursacht wird, kleiner als 0,1 $^0/_0$. Photographierte man jetzt mit Hilfe des vor der Platte laufenden Schlitzverschlusses die vertikale Reihe der von den Silberkugeln gelieferten Lichtbildchen,[4]) so entstand auf der Platte ein schräg verlaufendes Band, von kleinen horizontalen Linien gebildet (Fig. 9 u. 10. Auf ersterer sieht man rechts eine Abbildung der Lichtpunkte, die mit ruhender Kamera hergestellt ist). Eine etwaige Änderung der Ge-

1) Herr Nerrlich, Z. f. Instr.-Kunde, Sept. 1900, schlägt ein ähnliches Prinzip vor. Jedoch photographiert er mit ruhender Kamera bewegte Streifen, was sich nicht so leicht improvisieren läßt.

2) Wie man sie als Christbaumschmuck benutzt.

3) Diese Abnahme ist von der gewählten Drehungsgeschwindigkeit stark abhängig und zwar bei großer Geschwindigkeit klein.

4) Vielleicht ließe sich zum gleichen Zwecke eine hinreichend dünne Hewittröhre verwenden; aber gerade die geringe Ausdehnung der Lichtpünktchen ist von Vorteil.

schwindigkeit des Schlitzes, der merklich konstante Breite hatte, während der Bewegung ist hier in zweifacher Weise leicht zu erkennen. Einmal ist die Länge der kleinen Linien eine verschiedene und zweitens wird die Richtung des ganzen Bandes mehr oder weniger geneigt, das Band also gekrümmt sein. Beide Anzeichen beweisen, daß in den vorliegenden Fällen die Geschwindigkeit des Schlitzes während der ganzen Bewegung zugenommen hat, was trotz der Abnahme der Federspannung während des Laufes wohl meist eintreten wird, da das geschlitzte Rouleau eine relativ große Masse und dementsprechende Trägheit hat.[1])

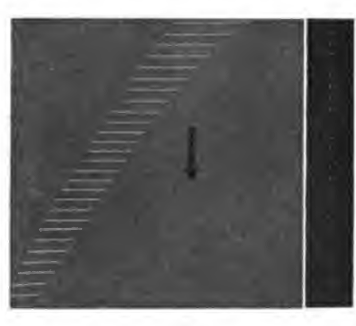


Fig. 9.



Fig. 10.

Maßgebend für die Bewegung des Schlitzes sind außer dieser und der Federspannung wesentlich noch zwei Faktoren: die Reibung und die Beschleunigung durch die Schwere. Letztere, die bei horizontaler Schlitzbewegung nicht in Betracht kommt, modifiziert das Resultat, je nachdem man den Schlitz in gebräuchlicher Weise von oben nach unten oder in entgegengesetzter Richtung laufen läßt. Während (bei einer Palmoskamera)[2]) die Zunahme der Geschwindigkeit des Schlitzes bei schwacher Federspannung im ersteren Falle (Fig. 9) 91 $^0/_0$ betrug, wurde sie im zweiten Falle (Fig. 10) durch die der Schlitzbewegung entgegenwirkende Schwere auf

1) Dieselben Aufnahmen gestatten natürlich auch, aus der absoluten Länge der Striche, da die Umdrehungsgeschwindigkeit der Kamera bekannt ist, die Expositionszeit für jeden Teil der Platte zu bestimmen.

2) Von C. Zeiss, Jena 1901, gekauft.

50 % herabgesetzt.[1]) Eine Aufnahme, die wir mit abwärts laufendem Schlitze und möglichst starker Federspannung ausführten,[2]) zeigte, daß die relative Zunahme der Geschwindigkeit 91 %, ebenso wie bei schwacher Federspannung, betrug. Die Zunahme der Schlitzgeschwindigkeit ist also von der Federspannung unabhängig. Dagegen ist der Einfluß der Schwere insofern von der Federspannung abhängig, als er bei geringer Spannung in der nun längeren Zeit mehr zur Wirkung kommt. So könnte man bei aufwärts laufendem Schlitze durch Abschwächung der Federkraft den Einfluß der Schwerkraft so groß werden lassen, daß eine annähernd konstante Geschwindigkeit des Schlitzes erzielt würde. Dies ist jedoch nicht angängig, da bei zu geringer Federspannung der Verschluß unsicher arbeitet; man könnte jedoch dieses Ziel durch Benutzung einer Luftbremse unter Beibehaltung einer etwas höheren Federspannung erreichen. Bei Landschaftsaufnahmen ist die starke Geschwindigkeitszunahme des nach unten laufenden Schlitzes direkt von Vorteil, da hierdurch eine kürzere Belichtung des Himmels erreicht wird.

Diese Erörterung ist natürlich nicht ohne weiteres auf andere Schlitzverschlüsse auszudehnen; es wird aber der oben besprochene ein Fall sein, der oft vorkommt.

Aus den Figuren 9 und 10 ersieht man übrigens, wie genau sich die Länge der kleinen Horizontalstriche schon hier angeben läßt, obgleich der Schlitz 11 mm von der Platte entfernt war. Arbeitet man mit geringeren Schlitzbreiten von wenigen mm, so werden die Verhältnisse wesentlich ungünstiger. Der Sigristeverschluß würde aber auch dann völlig scharf begrenzte Striche ergeben.

---

1) Die Länge der kleinen Horizontalstriche, von denen zur Ausmessung die mittelsten 24 genommen wurden, nimmt im Original zu Fig. 8 von 21 bis 11 mm, in demjenigen zu Fig. 9 bis 14 mm ab.

2) Die lokale Belichtungszeit betrug hier bei 18 mm Schlitzbreite 0,013 sec, die Gesamtbelichtungszeit also 0,078 sec (bei dieser Schlitzbreite).

Frankfurt a/M., Juni 1905. Physik. Abt. d. Physik. Vereins.

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

Über die Zusammensetzung der Silberbilder, welche mit verschiedenen Metallsalzen getont sind.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

(Aus dem Französischen übersetzt von Ella Schaum, Marburg a. L.)

Die durch Entwicklung erhaltenen photographischen Bilder sind, wie bekannt, fähig, durch verschiedene Metallsalze in verschiedenen Farben getont zu werden.

Die einzigen in der Praxis brauchbaren Bäder hat man mit Uran-, Eisen- und Kupfersalzen erhalten. Bisher war die Zusammensetzung der durch Tonung mit diesen Metallsalzen erhaltenen Bilder noch nicht bestimmt worden. Wir haben gedacht, daß diese Frage von einem gewissen Interesse sei und haben die Analyse der mit Uran-, Eisen- und Kupfersalzen getonten Bilder unternommen. Wir haben ferner die erhaltenen Resultate mit denjenigen verglichen, welche sich aus den wahrscheinlichsten Hypothesen über diese Reaktionen ergeben.

Unter den zahlreichen Vorschriften, welche für Tonbäder mit Uran-, Eisen- und Kupfersalzen gegeben worden sind und welche für ein und dasselbe Metallsalz zu sehr ähnlichen Tonungen führen, haben wir diejenigen gewählt, welche unter die bekannten Handelsprodukte mit dem Namen „Chromogènes Lumière" aufgenommen worden sind. Es sind dies Mischungen in Pulverform, welche, ohne sich zu verändern, aufbewahrt werden können, und welche die verschiedenen zur Tonung erforderlichen Reagenzien in den möglichst günstigen Verhältnissen enthalten.

Methode der Analyse. Für diese Versuche hat man der Einwirkung des Tonbades 12 gewöhnliche Phototypien 13:18 unterworfen, welche durch Entwicklung von Lumièreplatten (blaue Etikette) mit Bromsilbergelatine erhalten worden waren. Diese Bilder wurden vollständig ausgewaschen, um jegliche Spur von Natriumthiosulfat zu entfernen, sodann während $1^1/_2$ Stunden der Wirkung des Tonbades unterworfen, um die Umwandlung des Silbers in dem Bild in möglichst vollständigem Grade zu erreichen.

Nach dem Bade wurden die Platten bis zur vollständigen Entfernung der Reagenzien, d. h. bis zur vollkommenen Entfärbung der durchsichtigen Plattenstellen, gewaschen. Die Schicht wurde schließlich von dem Glase losgelöst, von neuem (bis zur Ent-

fernung aller löslichen Salze) gewaschen, indem man die Gelatine in einem Säckchen auspreßte, dann getrocknet und verascht. Der Verbrennungsrückstand wurde in heißes Wasser gegeben, und das Kalium alsdann in Form des Chlorplatinates bestimmt. Der in kochender Salpetersäure aufgelöste Rückstand gestattete eine quantitative Bestimmung der Elemente nach vorheriger Trennung. Ferner wurde der in Salpetersäure unlösliche Rückstand (Chlorsilber) analysiert. Schließlich ist noch die Genauigkeit dieser Methode kontrolliert worden, indem man in gleicher Weise die Elemente des reinen Ferrocyanids bestimmte.

Zweifelhafte Ergebnisse wurden durch eine neue Analyse kontrolliert, teils an Bildern, die in der eben beschriebenen Weise hergestellt waren, teils an feinverteiltem, durch Formaldehyd abgeschiedenen Silber, welches mehrere Tage mit dem Tonbad in Berührung gelassen und dann zur Entfernung jeglichen Badrestes vollständig ausgewaschen worden war.[1])

Zusammensetzung der Chromogene. Die verschiedenen Mischungen, welche wir mit dem Namen Chromogene bezeichnet haben, enthalten alle einen gemeinsamen Bestandteil: das Kaliumferricyanid, welches dazu bestimmt ist, auf das Silber einzuwirken, indem es sich in Kaliumferrocyanid umwandelt; ferner ein Metallsalz, welches seinerseits mit dem Kaliumferrocyanid reagiert und von welchem die Farbe des getonten Bildes abhängt. Dieses Metallsalz ist das Eisenzitrat für die Eisentonung, das Urannitrat für die Urantonung und das Kupferchlorid für die Kupfertonung. Den beiden letztgenannten Tonbädern ist außerdem noch eine organische Säure hinzugefügt, welche dazu bestimmt ist, das Silberferricyanid aufzulösen, welches sich durch die Einwirkung des überschüssigen Kaliumferricyanids auf das bei der Tonung entstandene lösliche Silbersalz gebildet hat. Würde man das Silberferricyanid nicht auflösen, so würde es die Weißen des Bildes beeinträchtigen.

Dem Kupfertonbad ist Kaliumcitrat zugefügt, welches das in Wasser unlösliche, durch Mischen von Kupfersalz mit Kaliumferricyanid entstandene Kupferferricyanid in Lösung halten soll. Die Notwendigkeit des Zusatzes von Kaliumzitrat verbietet das Hinzu-

---

1) Die Analysen, welche an dem mit Kaliumferricyanid resp. mit den Chromogenen behandelten gefällten Silber angestellt wurden, haben nur bei der Einwirkung von reinem Kaliumferricyanid ein bemerkenswertes Resultat ergeben. In allen andern Fällen war die Reaktion sehr unvollständig, und es erwies sich eine große Menge des Silbers als unverändert.

fügen einer organischen Säure, denn in diesem Falle würde sich das Kupferferricyanid nicht in dem Kaliumzitrat auflösen. Deshalb verwendet man ein Kupfersalz (Chlorid), dessen Säure kein lösliches Silbersalz, und infolgedessen kein unlösliches Silberferrocyanid, bilden kann.

Analyse der getonten Bilder. Ehe wir zur Analyse der getonten Bilder schreiten, haben wir die Zusammensetzung des mit Kaliumferricyanid allein behandelten Bildes bestimmt, um festzustellen, ob bei dieser Reaktion, welche als die erste Phase der drei Tonungsvorgänge angesehen werden kann, sich reines Silberferrocyanid oder eine Doppelverbindung von Kalium- und Silberferrocyanid bildet.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	% der in der Mischung enthaltenen Metalle auf die gesamte Metallmenge bezogen		% berechnet für die Formel	
	I	II	$\genfrac{}{}{0pt}{}{3K}{Ag}\rangle (CN)_6 = Fe$	$4Ag \equiv (CN)_6 = Fe$
Ag	79,38	77,35	38,43	88,52
Fe	19,22	20,99	19,93	11,47
K	1,38	1,65	41,63	—

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, daß das Silber fast vollständig an Stelle des Kaliums tritt, daß aber das Bild nicht durch eine wohl definierte Verbindung gebildet wird, sondern vielmehr von einer unvollständigen Reaktion herrührt.

Es wurde ferner in gleicher Weise das Einwirkungsprodukt von Kaliumferricyanid auf sehr fein verteiltes Silber analysiert, nachdem letzteres zwei Tage lang mit der Lösung des Kaliumferricyanids in Berührung gestanden hatte. Folgende Resultate ergaben sich:

Ag 88,66 %
Fe 10,57 %
K 0,76 %.

Diese Zahlen sind den für Silberferrocyanid berechneten sehr ähnlich; die Reaktion ist also in diesem Fall vollständiger gewesen, als bei Gegenwart von Gelatine, welche als Bindemittel dient; man kann demnach annehmen, daß sich Silberferrocyanid bildet.

Folgende Resultate wurden bei der Analyse der mit den drei verschiedenen Tonbädern behandelten Bilder erhalten. Die Zahlen wurden auf 100 g der in der Mischung enthaltenen gesamten Metallmenge bezogen. Bei der Kupfertonung wurde außer den Ferrocyaniden der verschiedenen Metalle ein erheblicher, in Salpetersäure unlöslicher Rückstand erhalten, welcher aus Chlorsilber bestand.

	Eisentonung	Urantonung	Kupfertonung
Ag	31,89	30,00	36,58
Fe	67,35	21,89	30,99
Ur	—	46,89	—
Cu	—	—	28,04
K	0,76	1,22	4,39

Anmerkung. In dem mit Kupfer getonten Bild wurde regelmäßig eine Chlorsilbermenge gefunden, deren Silbergewicht ein wenig größer ist, als dasjenige, welches im Silberferrocyanid enthalten ist (120 g statt 100 g). Bei der prozentischen Berechnung der Bildzusammensetzung wurde diesem Umstand keine Rechnung getragen.

Wenn man die gefundenen Zahlen mit denjenigen vergleicht, welche den Formeln für die Körper entsprechen, welche normalerweise durch Einwirkung von Silberferrocyanid (in der ersten Reaktionsphase entstanden) auf die verschiedenen für die Tonung wesentlichen Metallsalze sich bilden sollten, so findet man keine Übereinstimmung mit den Zahlen der Analysen. In allen Fällen scheinen die gefundenen Zahlen zwischen denen zu liegen, welche sich aus folgenden beiden Annahmen ergeben: 1. teilweiser Ersatz des Silbers, 2. vollständiger Ersatz des Silbers durch das tonende Metall. Der sehr geringe Kaliumgehalt, welcher in den drei Bildarten ermittelt wurde, ist viel niedriger als derjenige, der mit den die geringste Menge dieses Metalls enthaltenden Formeln in Einklang steht. Man kann daraus schließen, daß man es mit dem Rückstand einer unvollständigen Umwandlung zu tun hat.

Die mit Uran getonten Bilder enthalten also Uran, Eisen, Silber und eine kleine Menge von Kalium. Ihre Zusammensetzung scheint mit einer Formel übereinzustimmen, welche zwischen den beiden folgenden liegt:

$$\mathrm{Fe} = (\mathrm{CN})_6 \left\langle \begin{array}{l} 2\,\mathrm{Ag} \\ \mathrm{UO_2} \end{array} \right. \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{ccccc} & \mathrm{Ag} & & \mathrm{Ag} & \\ & | & & | & \\ \mathrm{Fe} = & (\mathrm{CN})_6 & - \mathrm{UO_2} - & (\mathrm{CN})_6 & = \mathrm{Fe}\,. \\ & \| & & \| & \\ & \mathrm{UO_2} & & \mathrm{UO_2} & \end{array}$$

Die in den mit Eisen getonten Bildern gefundenen Elemente sind Eisen, Silber und eine kleine Menge Kalium. Ihre Zusammensetzung scheint mit einem zwischen folgenden Formeln liegenden Ausdruck übereinzustimmen:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Ag}\end{array}\right\rangle (\mathrm{CN})_6 \equiv \mathrm{Fe} \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Ag}\end{array}\right\rangle (\mathrm{CN})_6 \equiv \mathrm{Fe} \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Fe}\end{array}\right\rangle (\mathrm{CN})_6 \equiv \mathrm{Fe} \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Fe}\end{array}\right\rangle (\mathrm{CN})_6 \equiv \mathrm{Fe} \end{array}\,.$$

Endlich hat man in den mit Kupfer getonten Bildern Kupfer, Eisen, Silber und wenig Kalium, sowie schließlich eine bemerkens-

werte Menge von Chlorsilber gefunden. Die Resultate der Analyse gestatten die Annahme, daß das Bild (ohne Rücksicht auf das Chlorsilber) einer Formel entspricht, welche zwischen den folgenden liegt:

$$Fe = (CN)_6 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Ag\ Ag \diagdown}{\diagdown Cu\ Cu \diagup} \!\!-\!Cu\!-\! (CN)_6 = Fe \quad \text{und} \quad \genfrac{}{}{0pt}{}{Cu}{Cu} \!\!> (CN)_6 = Fe\,.$$

(Eingegangen am 26. Januar 1905.)

Hängende elektrische Dunkelzimmerlampe mit Flüssigkeitsfiltern.

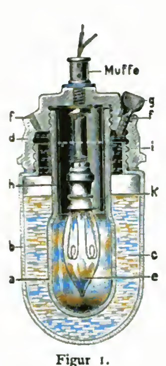
Von E. Stenger.

(Mit 2 Abbildungen.)

Auf Veranlassung des Verfassers bringt die elektrotechnische Fabrik von Adolf Schuch in Worms am Rhein eine durch Gebrauchsmuster geschützte, hängende elektrische Dunkelzimmerlampe für Flüssigkeitsfilter in den Handel, die sich von den vorhandenen Lampen dieser Art nicht unwesentlich unterscheidet. Über die Zweckmäßigkeit von Flüssigkeitsfiltern gegenüber solchen aus Massivrubin- oder Überfangglas, wie auch gegenüber selbst hergestellten Dunkelkammerscheiben aus gefärbter Gelatine braucht nicht viel gesagt zu werden. Es sei nur die Anpassungsfähigkeit der Flüssigkeitsfilter an jedes in Arbeit befindliche photographische Material erwähnt. Farbe und Intensität der Filter lassen sich in wenigen Sekunden beliebig ändern, und bei passender Wahl der Farbstoffe geben derartige Filter weitgehende Garantie, nur unschädliches Licht durchzulassen.

Die hier beschriebene Lampe vereinigt mit größtmöglicher Betriebssicherheit die rationellste Ausbeute des gelieferten Lichtes infolge der hängenden Anordnung und auf diese Weise eine weit bessere Beleuchtung des Arbeitsplatzes als stehende, nur seitlich strahlende Lichtquellen. Sie ist für elektrische Glühlampen bis zu 16 Kerzen Lichtstärke und Betriebsspannungen bis zu 250 Volt verwendbar. Die beiden Abbildungen geben das Wesentliche der Konstruktion. Über die Größenverhältnisse und Maße der Lampe seien einige Angaben gemacht.

Die Lampe faßt vollständig gefüllt (bis *i*) zwischen den beiden Glasglocken etwa 1 l Flüssigkeit, welche sich bei längerer Brenndauer erwärmt. Die höchste beobachtete Temperatur war 65 bis 70° C. Die Konstruktion der Lampe gestattet, daß etwa $^1/_4$ des Gesamtvolumens der Flüssigkeit verdunsten kann, ohne daß falsches Licht austritt. Die Verdunstungsmenge wurde in einer Reihe von Versuchen bestimmt und ergab nach 1 Stunde keine durch Gewichtsabnahme feststellbare Größe. Nach etwa 6 Stunden ist das Maximum der Temperatur erreicht. Innerhalb 12 Stunden Brenn-




Figur 1.



Figur 2.

dauer verlor die Lampe im Mittel 24 g Wasser, somit durchschnittlich in jeder Stunde 2 g, was einer Betriebssicherheit bei dauernder tageweiser Benutzung in Fabriken von etwa 10 Tagen gleichkommt. Bei stundenweisem Gebrauch ist die Betriebssicherheit eine vielfach längere. Das Eindringen von Flüssigkeit in die innere Glocke, welche die Glühlampe umgibt, ist verhindert dadurch, daß diese Glocke den höchsten Flüssigkeitsstand um etwa 4 cm überragt und außerdem mit einem Gummiring abgedichtet ist. Die Flüssigkeitsschicht hat eine Dicke von etwa 2,5 cm. Zur Herstellung der Flüssigkeitsfilter erwiesen sich brauchbar Lösungen von Kaliumbichromat, Tartrazin, Fuchsin S, Methylviolett 6 B und Säureviolett 7 B, beziehungsweise Mischungen aus ihnen. Erprobt wurden die verschiedenen Filterlösungen, indem in einer bestimmten Entfernung

18*

von der Lampe zur Hälfte eingehüllte Bromsilberplatten eine bestimmte Zeit exponiert und gleichmäßig entwickelt wurden. Der auf diese Weise entstandene Schleier wurde im Photometer gemessen und verglichen mit Messungen desjenigen Schleiers, der bei dem Lichte einer in der Praxis bewährten Massivrubinlampe unter gleichen Bedingungen erhalten worden war. Dabei wurde der strengen Vergleichbarkeit halber bei beiden Versuchsreihen die gleiche Lichtquelle, eine nominell 16-kerzige Glühlampe für 110 Volt Spannung, benutzt, deren optische Lichtstärke 22,2 Kerzen betrug. Sie nahm im Laufe der Versuche um 1,5 Hefnerkerzen (= 6,8 %) ab. Die Spannung wurde fortwährend mit einem Präzisionsvoltmeter kontrolliert und mit einem eingeschalteten Widerstand konstant gehalten. Die bei Belichtungen mit der Massivrubinlampe (Absorption bis 590) in 0,5 m und 1,0 m Entfernung erhaltenen Dichtigkeiten schwankten je nach der Expositionszeit von 60—1200 Sekunden zwischen $D_r = 0,14$ und $D_r = 1,10$ in guter Übereinstimmung mit Werten, die Precht[1]) durch Belichtung mit einer Massivrubinlampe zu anderen Zwecken erhalten hatte, und die bei einer Entfernung von 1 m und Expositionen von 60—360 Sekunden Dichtigkeiten von $D_r = 0,44$—$0,70$ ergaben, wobei neben der Verschiedenheit der Lampe der Unterschied der Plattensorte und der Entwicklungszeit bestehen bleibt. Die optische Helligkeit der von Precht benutzten Massivrubinlampe betrug auf 5 % genau 0,38 H.M.S., diejenige der vom Verfasser benutzten Lampe 0,15 H.M.S. Die Schwierigkeit des Vergleichs der roten und weißen Flächen im Photometer stellt eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle dar. Die chemische Helligkeit konnte für die vom Verfasser zu Vergleichszwecken benutzte Rubinlampe aus den Dichtigkeitswerten und Zahlentabellen,[2]) die zu anderen Zwecken auf der gleichen Plattensorte bei ähnlicher Entwicklung mit einer auf die Hefnerlampe bezogenen Lichtquelle erhalten waren, annähernd abgeleitet werden. Sie betrug im Mittel 0,004 H.M.S. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Schwärzungen, die bei dem Lichte der beiden verglichenen Lampen in einer Entfernung von 0,5 m, einer Exposition von 60 Sekunden und einer Entwicklung von 150 Sekunden in Edinolentwickler konstanter Zusammensetzung

1) J. Precht, Die chemische Wirkung des roten Lichtes. Archiv für wiss. Photographie I. 99. S. 187.

2) J. Precht und E. Stenger, Les courbes caractéristiques des plaques au gélatino-bromure teintées et normales. II. Revue Suisse de photographie, Juni 1905.

erhalten wurden, einerseits auf Bromsilber- und Negativpapieren, andererseits auf E. Lombergs Extra-Rapid-Platten und auf Perchromo-(Äthylrot-Emulsions-)Platten (Perutz). Die Tabelle gibt gleichzeitig einen kurzen Überblick über die Filterrezepte, die nach Versuchen des Verfassers in der hier beschriebenen Lampe Anwendung finden können. Dazu ist zu bemerken, daß organische Farbstoffe ausbleichen, und daß dieses Ausbleichen beschleunigt werden kann durch die erhöhte Temperatur der Flüssigkeit. Am empfehlenswertesten erscheinen deshalb Lösungen von Kaliumbichromat unter Zusatz eines Farbstoffes, der nicht zu selten durch Hinzufügen neuer geringer Mengen lichtsicher erhalten werden muß. Die Farbstoffe Tartrazin und Säureviolett sind bei den Höchster Farbwerken in Höchst am Main oder bei Merck in Darmstadt am besten durch indirekten Bezug zu billigsten Preisen erhältlich, Kaliumbichromat, Fuchsin und Methylviolett liefert jeder Drogist.

Tabelle.

Art der Filter		Absorption bis λ =	D_r auf: Bromsilberpapier N.P.G.	Negativpapier N.P.G. normal	E. Lombergs Platten extra rapid	Perchromoplatten Perutz
Massiv-Rubinlampe		590	—	—	**0,24**	—
Lampe mit Flüssigkeitsfiltern	Tartrazinlösung 0,05 % . .	510	gering. Schleier	—	1,38	—
	Kaliumbichromatlösung 10 %	550	ohne Einwirk.	gering. Schleier	1,19	—
	Kaliumbichromatlösung 10 % unter Zusatz von *Fuchsin* 1 g in 1 l Wasser	620	gut geeignet für Negativpapiere u. Platten gewöhnlicher Empfindlichkeit		0,50	—
	2 g in 1 l „	630			0,34	—
	5 g in 1 l „	635	—	—	**0,22**	—
	Säureviolett 0,2 g in 1 l Wasser	650	—	—	0,22	0,13
	Tartrazinlösung 0,05 % unter Zusatz von *Säureviolett* 0,2 g in 1 l Wasser	645	—	—	0,11	0,02
	Methylviolett 0,2 g in 1 l Wasser	660	—	—	0,10	0,00

Die bei dem Lichte der Massivrubinlampe wie auch bei derjenigen mit Flüssigkeitsfiltern gemessenen Plattenschwärzungen sind recht erheblich und würden in den meisten Fällen den Wert einer Platte, welche derartigen Entwicklungsschleier zeigte, vernichten.

Im praktischen Gebrauch sind aber die Bedingungen in bedeutendem Umfange milder als die hier gewählte Versuchsanordnung. Denn man schützt immer die Platte vor direkter Lichteinwirkung, solange man nicht den Gang und Grad der Entwicklung beobachtet, und die Platten selbst werden, sobald sie mit Entwickler benetzt sind, schnell unempfindlich.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die spektroskopische Prüfung einer Lampe in vielen Fällen nicht genügt, ein Urteil über ihre Brauchbarkeit abzugeben, da auch die wechselnde Intensität des Lichtes von großem Einfluß auf die Schleierbildung ist. Ein großer Teil der der Filterflüssigkeit zugesetzten Farbstoffe dient zur Herabsetzung der Intensität. Die Helligkeit der hier besprochenen Lampe war bei Absorptionen bis etwa 640 noch so groß wie die der Rubinlampe, während doch die Lichtsicherheit bei dem Lichte großer Wellen eine größere ist. Daß Platten auch noch auf rotes Licht langer Wellen reagieren, zeigen alle diesbezüglichen Versuche. Der Grad dieser Einwirkung hängt im einzelnen Falle von der allgemeinen Empfindlichkeit der verwandten Plattensorte ab. So erklärt es sich auch, daß die zu den Versuchen verwandten Farbenplatten, die etwas geringere Empfindlichkeit besitzen als die benutzten hochempfindlichen, gewöhnlichen Platten, bei einem Lichte, das die Sensibilisierung für Orange (bis etwa 630) nicht mehr berührt, geringere Schwärzung zeigen, als die nicht sensibilisierte Platte. Ob also eine panchromatische Platte bei dem Lichte von Wellenlängen, die größer sind als diejenigen, auf welche sie infolge ihrer Sensibilisierung in erhöhtem Maße reagiert, entwickelt werden kann, hängt wie bei jeder anderen Platte nur von ihrer Allgemeinempfindlichkeit ab.

Auch ohne Anlehnung an die oben gegebenen Filterrezepte, die nur einige wenige Beispiele der fast unbeschränkten Zahl der Möglichkeiten darstellen, hat die hier beschriebene Lampe wohl insofern wissenschaftliches Interesse, als es durch ihren Gebrauch leicht möglich ist, irgend welche Spektralbezirke aus der gegebenen Lichtquelle auszusondern und zur Wirkung zu bringen.

Hannover, Physikal. Inst. d. techn. Hochschule, 27. Juli 1905.

(Eingegangen am 27. Juli 1905.)

Radioaktive Substanzen und Dampfstrahlphänomen.

Von Karl Schaum.

(Mit 3 Figuren.)

Bei einer Untersuchung über das von R. von Helmholtz[1]) beobachtete und besonders von R. von Helmholtz, F. Richarz und dessen Schülern[2]) näher untersuchte Dampfstrahlphänomen bemerkte ich,[3]) daß die Erregung durch schwach wirkende Systeme unter gewissen Umständen ausbleiben kann. Nach meinen sich an die Beobachtungsweise von R. von Helmholtz und F. Richarz anschließenden Versuchen[4]) ist es am zweckmäßigsten, folgende Bedingungen einzuhalten: Der aus einem Kessel austretende Dampf wird durch ein 1 m langes, etwas geneigtes und in Watte und Asbestpapier gewickeltes Glasrohr in eine Wulffsche Flasche geleitet, deren einer Tubus eine zweimal stumpfwinkelig gebogene, zu einer Spitze von ca. 2,5 mm lichter Weite ausgezogene Röhre von ca. 1 cm Lumen trägt. Die Ausströmungsspitze soll sich seitlich von der Wulffschen Flasche und etwa 12 cm über dem Tubus befinden. Der Apparat muß in einem Raum aufgestellt werden, dessen Temperatur zwischen 16° und 21° C. liegt; die Ausströmungsgeschwindigkeit des Dampfes soll in einer Entfernung von 10 cm über der Spitze mit dem Anemometer gemessen 100—140 m pro Sekunde betragen. Der Strahl wird im verdunkelten Zimmer durch eine 4 m entfernte Bogenlampe beleuchtet und unter sehr spitzem Winkel gegen die Richtung des aus einem (meist engen) Diaphragma austretenden divergenten Lichtbündels unter Abblendung

1) W. A. **32.** 1. 1889.

2) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, W. A. **40.** 161. 1890. — F. Richarz, W. A. **59.** 592. 1896. — W. Lemme, Diss., Greifswald 1901 (Naturw. Rdsch. 1901). — A. Uhrig, Diss., Marburg 1902 (Naturw. Rdsch. 1903). — A. Gunkell, Diss., Marburg 1904 (Marb. Sitzungsber. 1904). — In diesen Arbeiten ist auch die weitere Literatur verzeichnet.

3) Marb. Sitzungsber. 1902. 115.

4) Inzwischen sind mehrere interessante Veröffentlichungen über das Dampfstrahlphänomen von A. Bock, Phys. Z. **4.** 339. 1903, J. Campanile und G. di Ciommo, Phys. Z. **4.** 648. 1903, H. Rebenstorff, Z. f. den phys. und chem. Unterr. **18.** 219. 1905 u. a. erschienen. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, die z. T. von der oben geschilderten Beobachtungsweise abweichenden Methoden zu vergleichen; doch möchte ich meine an der genannten Stelle beschriebene Versuchsanordnung für etwaige Interessenten hier nochmals mitteilen.

des direkten Lichts beobachtet. Bei vielen Erregungen, z. B. durch Spitzenentladung, glimmende Körper u. a. sieht man außer der

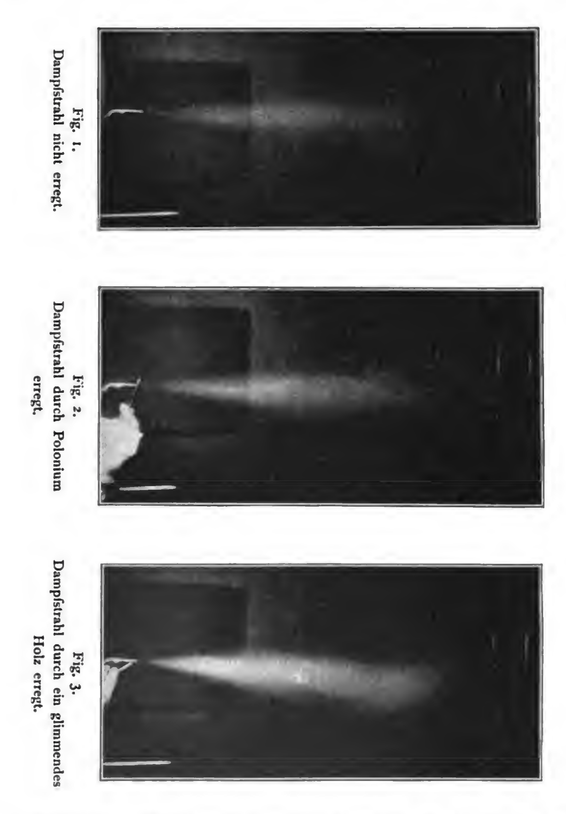


Fig. 1. Dampfstrahl nicht erregt.

Fig. 2. Dampfstrahl durch Polonium erregt.

Fig. 3. Dampfstrahl durch ein glimmendes Holz erregt.

Erhöhung der Kondensation farbige Beugungsringe; bei anderen Änderung der Gesamtfarbe; bei schwach wirkenden Systemen geringe Verstärkung der Nebelbildung an der Erregungsstelle.

Unter diesen Bedingungen gelang es mir, einen äußerst empfindlichen Dampfstrahl zu erhalten, der auch die — auffallenderweise sehr geringe — Wirksamkeit radioaktiver Stoffe deutlich erkennen ließ, wie aus den beigegebenen Abbildungen zu ersehen ist.

Die Aufnahmen, bei deren Herstellung mich Herr Dr. Max Seddig freundlichst unterstützt hat, wurden mit gleichen Mengen von Blitzlichtpulver hergestellt, unter gleichen Bedingungen entwickelt etc. Fig. 1 zeigt den nicht erregten Dampfstrahl; in Fig. 2 ist die Wirkung des Poloniumstäbchens unverkennbar; ähnlich wirkt Radiumbromid; Fig. 3 zeigt zum Vergleich die Erregung des Phänomens durch ein glimmendes Holzstückchen; in ähnlich starker Weise wie dieses wirkt z. B. eine Spitzenentladung. Es scheint mir bemerkenswert, daß die Wirkung radioaktiver Stoffe so sehr gering ist; denn wenn wir in den erwähnten Fällen die Erregung des Dampfstrahlphänomens als durch Gasionen hervorgerufen ansehen, so müssen wir schließen, daß nicht sowohl die Konzentration der Ionen, als vielmehr ihre Art, ihre Geschwindigkeit u. desgl. maßgebend sind für den Grad der Wirkung der betreffenden Systeme auf den Dampfstrahl.

Herr cand. phil. E. Barkow, der auf Veranlassung des Herrn Prof. J. Kiessling † eine Untersuchung über Nebelbildung bei Entspannung mit Wasserdampf gesättigter Gase ausführt, hatte die Freundlichkeit, die Wirkung radioaktiver Stoffe auf derartige Gase zu prüfen und hat festgestellt, daß auch diese sehr empfindlichen Systeme höchstens ein kleines Kondensationsvermögen radioaktiver Substanzen erkennen lassen. Erheblichere Wirkungen dieser Stoffe auf entspannte feuchte Luft hat C. T. R. Wilson[1]) unter anderen Bedingungen der Expansion etc. erhalten.

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **9.** Teil 7. 1898. — Proc. Roy. Soc. **64.** Nr. 405. 1899. — Phil. Trans. **192.** 403. 1899. — Siehe auch J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. 1905. (Deutsch von E. Marx.) S. 128.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 10. August 1905.)

Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1904.[1])

Strahlung.

A. Temperaturstrahlung.

Erweiterung der strahlungstheoretischen Temperaturskale.

a) Umkonstruktion des Kohlekörpers.

Die in Aussicht genommenen Versuche zur Erweiterung der strahlungstheoretischen Temperaturskale wurden in zwei Richtungen gefördert. Erstens wurde der äußeren Anordnung des Kohlekörpers eine neue Form gegeben, und zweitens wurde die Genauigkeit der spektralbolometrischen Einrichtungen einer Prüfung unterzogen.

Für die Umkonstruktion des Kohlekörpers war die Absicht maßgebend, durch besseren Schutz gegen äußere Wärmeabgabe eine Stromersparnis zu erzielen und gleichzeitig ein bequemes Zusammensetzen des Apparates zu ermöglichen. Die neue Form des Kohlekörpers wird von Herrn H. Boas in Berlin ausgeführt, der auch bei der Konstruktion tätig mitgewirkt hat.

Das Strahlungsrohr und das dieses umgebende Schutzrohr aus Kohle sind im wesentlichen unverändert geblieben. Dagegen wird der Strom nicht mehr durch metallene Klemmbacken dem Kohlerohr zugeführt, sondern durch große Kohlescheiben, welche durch Schrauben in einem Stahlrahmen festgeklemmt werden. Das Ganze ruht in einem geschlossenen Blechkasten, dessen freier Raum vollständig mit Kohlepulver ausgefüllt ist. Leider konnten wegen der Erkrankung Prof. Lummers noch keine Versuche mit diesem Körper angestellt werden.

Vorversuche mit einem schwarzen Körper aus Nernst-Masse gaben bisher kein günstiges Resultat.

Von der Erprobung eines Körpers aus Iridium wurde abgesehen, da nach anderweitig gemachten Erfahrungen die Verdampfung dieses kostbaren Materials bei hohen Temperaturen sehr störend ist.

b) Prüfung der mit dem Spektralbolometer erreichbaren Genauigkeit.

Es wurde eine ausgedehnte Versuchsreihe angestellt, um zu prüfen, innerhalb welcher Grenzen die mit dem Spektralbolometer erhaltenen Resultate variieren, wenn Änderungen in der Anordnung und Justierung der Apparate vorgenommen werden. Es wurden abwechselnd zwei verschiedene Spalte, zwei Bolometer und zwei Flußspatprismen benutzt und

1) Auszug aus dem dem Kuratorium der Reichsanstalt erstatteten Tätigkeitsbericht. Mit Genehmigung des Herrn Präsidenten abgedruckt aus der Zeitschrift für Instrumentenkunde, **25.** April u. Mai, 1905. Die Namen der Beamten, welche die Arbeiten ausgeführt haben, sind in Anmerkungen zu den einzelnen Nummern des Textes aufgeführt.

stets die gleiche Energiekurve der schwarzen Strahlung aufgenommen. Es ergab sich, daß alle verschiedenen Anordnungen das gleiche Resultat lieferten, wenn nur die Justierung der Apparate mit genügender Sorgfalt ausgeführt wurde. Dabei übertraf die erreichte Genauigkeit noch die der früheren Versuche.

Als Gesamtresultat aller Versuche zeigte sich eine praktisch vollkommene Übereinstimmung der beobachteten Energiekurven der schwarzen Strahlung mit der durch die Plancksche Gleichung geforderten Gestalt.

B. Leuchten infolge Lumineszenz.

1. Einfluß von Gefäßwänden auf die geschichtete Entladung in Wasserstoff.[1]

Die im vorjährigen Bericht erwähnten Messungen der Entladung in Wasserstoff wurden abgeschlossen und veröffentlicht (Gehrcke, D. A. **14**. 509. 1904). Es stellte sich heraus, daß die Distanz der Schichten nicht nur vom Druck und der Stromdichte, sondern auch von der Größe des Querschnitts der (zylindrischen) Strombahn abhängt. Die quantitativen Beziehungen sind verwickelt und lassen sich nicht in einfache Formeln kleiden. Im Anschluß an diese Versuche wurde eine Hypothese zur Erklärung der geschichteten Entladung aufgestellt, welche mit den Beobachtungen gut im Einklang ist und das Verständnis vieler Phänomene der Entladung durch Gase erleichtert.

2. Kadmiumamalgamlampe aus Quarzglas.[2]

Der Forderung nach einer intensiven Lichtquelle, welche feinste Spektrallinien aussendet, wird durch die bekannte Quecksilberlampe zwar genügt, indessen sind die Lücken im Spektrum dieser Lampe sehr große. Es wurde deshalb versucht, die mit Kadmiumamalgam gefüllte Lampe (vergl. Gumlich, Zeitschr. f. Instr. **17**. 147. 1897; **24**. 120. 1904) haltbar zu gestalten an Hand der von der Firma W. C. Heraeus in Hanau hergestellten Lampengehäuse aus Quarz. Das Ergebnis dieser Untersuchung wurde veröffentlicht (Lummer und Gehrcke, Zeitschr. f. Instr. **24**. 296. 1904).

3. Einwirkung der Erregungsart auf die Struktur der feinsten Spektrallinien.[3]

Wenn man Geißlersche Röhren nicht mittels der gewöhnlichen Glimmentladung, sondern mit den Schwingungen eines elektrischen Schwingungskreises erregt, so erfährt die Struktur der feinsten Spektrallinien eine durchgreifende Änderung. Man fand mittels des Interferenzspektroskops, daß sich sämtliche Spektrallinien, die zur Beobachtung gelangten, verbreiterten. Dieses gemeinschaftliche Verhalten der Linien

1) Lummer, Gehrcke.
2) Lummer, Gehrcke.
3) Lummer, Gehrcke.

von fünf verschiedenen Stoffen (Hg, Na, A, He, H) legt auch eine gemeinschaftliche Erklärungsursache nahe, die vielleicht in der Steigerung der Temperatur des strahlenden Gases bei Erregung durch Schwingungen zu suchen ist. Eine vorläufige Mitteilung hierüber wurde veröffentlicht (Gehrcke, Verb. Deutsch. phys. Ges. **6**. 344. 1904).

Elektrische Arbeiten.

Oszillograph.[1])

Über die Aufnahme von Wechselstromkurven sind folgende Arbeiten ausgeführt worden.

Der Oszillograph von Blondel wurde geprüft; die von Blondel gemachten Angaben wurden im allgemeinen bestätigt, doch gelang es mit dem vorhandenen Apparate nicht, Eigenfrequenzen des beweglichen Systems größer als 10000 in der Sekunde zu erhalten. Das Arbeiten mit dem bifilaren Oszillographen erfordert ziemliche Übung; die optischen Einrichtungen lassen noch manches zu wünschen übrig, namentlich, wenn das System durch Öl gedämpft wird. Der Apparat wurde benutzt zur Aufnahme der bei Prüfungen zur Verwendung kommenden Wechselstromkurven.

Methode zur Bestimmung des Stromverlaufs hochgespannter Wechselströme.[2])

Bei Gelegenheit der Messungen an der geschichteten Entladung in Wasserstoff (vergl. oben) wurde versucht, auf Grund des Hehlschen Gesetzes, welches besagt, daß die vom Glimmlicht bedeckte Fläche der Elektrode proportional der Stromstärke ist, eine Methode zur Strommessung zu gründen. Die Versuche ergaben, daß man in der Tat einen für viele Zwecke sehr geeigneten Strommesser erhält, wenn man ein mit zwei hochpolierten Nickelelektroden versehenes Geißlersches Rohr anwendet, das mit trockenem Stickstoff von etwa 8 mm Druck gefüllt ist.

Besonders für schnelle Wechselströme von geringer Stärke (Größenordnung 10^{-3} Amp.) dürfte sich diese, mit der Braunschen Röhre vergleichbare oszillographische Methode eignen. Eine Reihe photographischer Aufnahmen verschiedener Strombilder, die die Leistungen des Apparats illustrieren, sind kürzlich in Zeitschr. f. Instr. **25**. 33. 1905 veröffentlicht worden. Daß sich die obige Methode auch für die Analyse sehr schneller Schwingungen von der in der drahtlosen Telegraphie gebräuchlichen Frequenz eignet, erscheint nicht ausgeschlossen, bedarf aber noch näherer Untersuchung.

Eigenschaften des anodischen Glimmlichts.[3])

Im Anschluß an obige Versuche und auf Grund theoretischer Anschauungen wurde die Ansicht wahrscheinlich gemacht, daß auch das

1) Orlich.
2) Gehrcke.
3) Gehrcke.

an der Anode mitunter zu beobachtende Glimmlicht durch Absorption von Kathodenstrahlen, analog dem negativen Glimmlicht, zustande kommt. Es ergab sich, daß eine weitgehende Analogie zwischen dem anodischen und dem negativen Glimmlicht besteht, speziell gilt das Hehlsche Gesetz auch für das anodische Glimmlicht. Die Verwendbarkeit des anodischen Glimmlichts zu oszillographischen Zwecken dürfte indes wegen der Unschärfe seiner Begrenzung nicht ohne weiteres möglich sein, obgleich wegen der weitaus größeren Helligkeit eine Nutzbarmachung des anodischen Glimmlichts für die Zwecke der Wechselstromanalyse von großem Vorteil sein würde.

Wärme.

Elektrische und optische Temperaturmessungen.

Mittels elektrischer bezw. optischer Hilfsmittel wurden geprüft

735 Le Chateliersche Thermoelemente,
48 Thermoelemente aus Konstantandraht und Eisen- bezw. Kupferdraht,
5 Thermoelemente aus anderen Kombinationen (Platin, Platiniridium, Platinnickel, Nickel, Kohle),
5 Zeigergalvanometer für thermoelektrische Zwecke,
2 Platinwiderstands-Thermometer,
12 optische Pyrometer nach Wanner nebst drei zugehörigen Rauchgläsern,
3 Glühlampen für optische Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum,
2 Verbrennungs-Kalorimeter,
23 Pentanthermometer bis -200^0,
1 Vakuumgefäß zur Aufbewahrung flüssiger Luft.

Optische Pyrometer.[1])

Seit dem 1. Oktober sind die Arbeiten der optischen Pyrometrie vom Starkstromlaboratorium auf das Laboratorium für Wärme und Druck in Gemeinschaft mit dem optischen Laboratorium übergegangen.

Unter den zu den Wanner-Pyrometern (von Dr. R. Hase, Hannover, zur Prüfung eingereicht) gehörigen Rauchgläsern befanden sich einige von so starker Absorption, daß zu ihrer Prüfung besondere Vorkehrungen zu treffen waren. Es sind Versuche im Gange, mit Hilfe eines in geeigneter Weise zu regulierenden elektrischen Lichtbogens diese offenbar für elektrische Öfen mit Lichtbogenheizung bestimmten stark schwächenden Rauchgläser zu prüfen.

Als Normalien sind eine Anzahl Glühlampen für das Holborn-Kurlbaumsche Pyrometer sowie ein Wannersches Pyrometer im Gebrauch, welche wiederholt mit dem schwarzen Körper bis 1500^0 verglichen worden sind.

1) Brodhun, Rothe, Hoffmann.

Optische Arbeiten.

1. Photometrische Prüfungen.[1])

In der folgenden Tabelle sind die im Jahre 1904 ausgeführten photometrischen Prüfungen zusammengestellt:

109 beglaubigte Hefnerlampen, davon
- 26 mit Visier,
- 47 mit optischem Flammenmesser,
- 9 mit Visier und optischem Flammenmesser,
- 20 mit optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr,
- 1 mit Visier und Ersatzdochtrohr,
- 6 mit Visier, optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr;

257 elektrische Glühlampen mit Kohlenfäden, davon
- 17 in Dauerprüfung mit im ganzen 5430 Brennstunden;

3 Osmiumlampen;
8 Nernst-Lampen, davon
- 2 in Dauerprüfung mit im ganzen 1020 Brennstunden;

7 Bogenlampen;
24 Gasglühlichtapparate, davon
- 11 in Dauerprüfung mit im ganzen 5100 Brennstunden;

1 Intensivlampe für Gasglühlicht;
3 Gasglühlichtbrenner besonderer Konstruktion;
1 Gasglühlichtregulator;
45 Spiritusglühlichtlampen, davon
- 42 in Dauerprüfung mit im ganzen 21 000 Brennstunden;

1 Webersches Photometer;
2 Petroleumproben;
18 Kerzen.

Unter den Gasglühlichtlampen bietet eine neue Intensivlampe Interesse. Durch die hohe Temperatur der abziehenden Verbrennungsgase wird eine im oberen Teile der Lampe angebrachte Thermobatterie erregt, welche einen unterhalb des Brenners angeordneten Motor treibt. Dieser setzt ein Schleudergebläse in Bewegung, welches die sich mit dem Leuchtgase mischende Verbrennungsluft dem Brenner zuführt. Bei einem stündlichen Gasverbrauch von 1230 l betrug die mittlere horizontale Lichtstärke 1130 H.K., so daß sich der stündliche Gasverbrauch auf 1 H.K. zu 1,1 l ergab. Die Ökonomie war also günstig.

Ferner ist ein Gasglühlichtapparat zu erwähnen, bei welchem der Glühkörper horizontal angeordnet ist. Die größte Lichtstärke wurde nach unten ausgestrahlt; sie betrug 153 H.K. bei einem stündlichen Gasverbrauch von 124 l. Die Ökonomie war etwas schlechter als bei einem gewöhnlichen Gasglühlichtapparat.

Unter den Bogenlampen verbrauchten die sog. Flammenbogenlampen

1) Brodhun, Liebenthal.

für Gleich- und Wechselstrom auf 1 H.K. mittlere räumliche Lichtstärke ohne Glocke im günstigsten Falle 0,36 bezw. 0,34 Watt. Die Zahlen sind ungefähr dieselben wie im vorigen Berichtsjahre.

Großen Zeitaufwand beanspruchte eine Dauerprüfung von Spiritusglühlichtlampen, welche anläßlich eines Preisausschreibens der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft zu Berlin eingesandt wurden. Es waren 42 Lampen, und zwar 14 Sorten mit je 3 Stück, welche von 10 verschiedenen Firmen herrührten. Davon waren 9 Sorten Tischlampen, die mit einem Docht brannten, die übrigen 5 Sorten Hängelampen ohne Docht. Bei allen wird die Vergasung durch eine Hilfsflamme eingeleitet, welche die Hauptflamme entzündet und dann erlischt. Das Ergebnis war insofern günstig, als eine Anzahl der Lampen die Dauerprüfung von 500 Stunden ohne wesentliche Eingriffe durchmachte. Der stündliche Verbrauch an Spiritus (von 85,5 Gewichtsprozent) auf 1 H.K. horizontale Lichtstärke betrug im günstigsten Falle 1,1 g, im Durchschnitt etwa 2 g. Die Beleuchtungskosten sind also, auf gleiche Lichtstärken berechnet, ungefähr dieselben wie für eine gute Petroleumlampe.

2. Auswertung der Carzellampe und der Pentanlampe in Hefnerkerzen.[1])

Die bereits im vorigen Berichtsjahre erwähnten vergleichenden Versuche über das Lichtstärkenverhältnis der Hefnerlampe zur 10-Kerzen-Pentan- und Carzellampe sind dem Abschluß nahe. Es fehlen noch einige Versuche mit Pentan verschiedener Herkunft. Die Abhängigkeit der Lichtstärke der 10-Kerzen-Pentanlampe von der Luftfeuchtigkeit ist, soweit die bisherigen Versuche erkennen lassen, im wesentlichen dieselbe wie bei der Hefnerlampe.

3. Versuche mit dem Flimmerphotometer.[2])

Mit dem Flimmerphotometer sind Versuche angestellt, aber noch nicht abgeschlossen worden.

4. Prüfung von Saccharimetern.[3])

a) Drehungsdifferenz für gemischtes und homogenes Licht und verschiedene Beobachter.

Die im vorjährigen Berichte besprochenen Arbeiten über die Bestimmung der Drehungsdifferenzen von Normalzuckerlösungen im Saccharimeter mit Keilkompensation für gemischtes und homogenes Licht verschiedener Beleuchtungslampen unter Benutzung verschiedener Absorptionsmittel und für verschiedene Beobachter wurden zum Abschluß gebracht und veröffentlicht (Schönrock, Zeitschr. Zucker-Ind. **54**. 521. 1904. D. A. **14**. 406. 1904).

---

1) Brodhun, Liebenthal.
2) Brodhun.
3) Schönrock.

b) Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Zuckerdrehungen vom Prozentgehalt.

Das im vorigen Tätigkeitsberichte erwähnte, für die deutsche Normalzuckerlösung (Prozentgehalt etwa 23,7) gültige Gesetz, daß sich der Drehungswinkel zwischen 9^0 und 31^0 für die benutzten Wellenlängen *linear* mit der Temperatur t ändert, befolgten alle bis jetzt untersuchten Zuckerlösungen, deren Prozentgehalte zwischen 15 und 30 lagen. Ist demnach δ der Temperaturkoeffizient der spezifischen Drehung des Zuckers und $-\gamma$ der Ausdehnungskoeffizient der Zuckerlösung, so gilt allgemein die Beziehung $\frac{d\delta}{dt} = -\frac{d\gamma}{dt}$.

Einen Überblick über den Einfluß der Temperatur, der Wellenlänge und des Prozentgehaltes auf δ gewährt die folgende Tabelle, welche die Werte für $-10^6\delta$ gibt.

Prozentgehalt	$-10^6\delta$								
	Na 589,3 $\mu\mu$			Hg gelbgrün 546,1 $\mu\mu$			Hg blau 435,9 $\mu\mu$		
	10°	20°	30°	10°	20°	30°	10°	20°	30°
15,4	263	193	125	243	173	105	205	135	067
23,7	242	184	121	237	179	116	200	142	079
30,0	229	178	124	229	178	124	191	140	086

Einige Kontrollversuche sollen diese Untersuchungen zum Abschluß bringen.

c) Rotationsdispersion des Zuckers.

Bei Gelegenheit der obigen Versuche ergab sich die Rotationsdispersion des Zuckers bei $t = 20$ als unabhängig vom Prozentgehalt. Die auf die Drehung für die gelbgrüne Hg-Linie als Einheit bezogene Drehung ist für Natriumlicht gleich 0,84934, für die blaue Hg-Linie gleich 1,64303.

5. Prüfung von Quarzplatten.[1])

Während des Jahres 1904 wurden 27 Saccharimeter-Quarzplatten zur Prüfung eingesandt, von denen 4 wegen nicht genügender optischer Reinheit für saccharimetrische Zwecke nicht geeignet waren.

Überblickt man die Ergebnisse der Prüfungen von Quarzplatten vom Jahre 1898 ab, seit welchem die Untersuchung der letzteren unter die laufenden Arbeiten aufgenommen worden ist, so zeigt sich auch hier deutlich, wie günstig die regelmäßigen Prüfungen durch die Reichsanstalt auf die vollkommenere Herstellung der Quarzplatten eingewirkt haben, zumal was ihren Parallelismus betrifft, auf den es neben ihrer optischen Reinheit ganz besonders ankommt. So waren z. B. die Prüfungsergebnisse von Quarzplatten der Firma Franz Schmidt & Haensch die folgenden.

1) Brodhun, Schönrock.

In den ersten 3 Jahren 1898 bis 1900 betrug der Keilwinkel im Maximum häufig gegen 27″, anfangs sogar 104″, im Mittel 15″; die Flächen wiesen wiederholt Wölbungen bis zu 13 m Krümmungsradius auf; der Achsenfehler, d. i. der Winkel, welchen die optische Achse mit der Plattennormale bildet, stellte sich im Maximum auf 13′, im Mittel auf 3,8′. Dagegen blieb in den beiden letzten Jahren 1903 und 1904 der Keilwinkel stets unter 8″ und betrug im Mittel nur 3″, während die Flächen nicht unter 73 m, gewöhnlich etwa 0,3 km Krümmungsradius besaßen; der Achsenfehler betrug im Maximum 6′, im Mittel 2,5′. Dabei ist die Dicke der Quarzplatten (0,3 bis 1,6 mm) ohne Einfluß auf ihre Güte.

Die Anforderungen, welche an Saccharimeterquarze gestellt werden müssen, wurden somit von der Firma erfüllt.

6. Ausmessung der Planheit von Flächen bis auf ein milliontel Millimeter.[1])

Bei dem bisher im optischen Laboratorium benutzten Interferenzapparat geschieht die Untersuchung auf Planheit durch Beobachtung Fizeauscher Interferenzkurven in einer etwa 0,4 mm dicken Luftschicht, die einerseits von der zu prüfenden Fläche, andererseits von einem planen Vergleichsglase begrenzt wird. Hierbei ist aber eine genauere zahlenmäßige Angabe der Planheit bezw. des Krümmungsradius der Fläche nur dann möglich, wenn die Luftschicht, nachdem ihre beiden Flächen wenigstens an einer Stelle einander genau parallel gestellt worden sind, noch Dickenunterschiede von mindestens einer halben Wellenlänge (0,22 μ) aufweist.

Es hat sich nun aus vielfachen Gründen als notwendig herausgestellt, diese Prüfungsmethode auf eine bedeutend größere Genauigkeit zu bringen. Dies wurde erreicht, indem man die Dickendifferenzen der möglichst parallel gemachten Luftschicht mit Hilfe der Haidingerschen Interferenzringe ermittelt. Zu dem Zwecke wird ein kleines Fernrohr sich parallel längs einer Geraden über die Luftschicht hingeführt und dabei mittels einer Mikrometerschraube, die zwei Parallelfäden verschiebt, die Radienänderung etwa des zweiten Ringes gemessen.

Eine solche Ausmessung erfordert natürlich nicht nur eine gut parallele, sondern auch eine zeitlich sehr konstant bleibende Luftplatte. Beide Forderungen werden vollkommen in der Weise erfüllt, daß man auf die zu prüfende Fläche drei Stahlkugeln von etwa 1,6 mm Durchmesser legt, auf denen dann das bis auf einige Gramm durch Gegengewichte entlastete Vergleichsglas ruht. Die in Messingplättchen eingedrückten Kugeln lassen sich unter Prüfung mittels Fizeauscher Interferenzstreifen leicht so abschleifen, daß sie unter einander die gleiche Höhe bis auf etwa 0,05 μ besitzen.

Die Fehler des Vergleichs-Planglases sollen durch Vergleich mit den beiden Flächen einer durchsichtigen Parallelplatte bestimmt werden,

1) Schönrock.

deren Parallelismus gleichfalls mit Hilfe des neuen Interferenzapparates genau ausgemessen werden wird.

Wie Vorversuche gezeigt haben, wird man auf diese Weise die Abweichungen einer spiegelnden Planfläche (aus beliebigem Material und bis zu etwa 200 mm Durchmesser) gegen eine durch drei Punkte der Fläche gelegte Ebene bis auf $^1/_{400}$ der benutzten Wellenlänge oder ein milliontel Millimeter ermitteln können.

Die Zeichnungen für den neuen Interferenzapparat sind entworfen worden; er wird zurzeit in der Werkstatt der Reichsanstalt gebaut.

Referate.

Bücherbesprechungen.

E. Holm, Das Photographieren mit Films. 64 S. mit 51 Abbildungen. Berlin (G. Schmidt), 1904. Band 11 der „Photographischen Bibliothek“.

Bei der großen Bedeutung, welche das Photographieren mit Films gegenwärtig nicht nur in der Liebhaberkunst, sondern auch zu wissenschaftlichen Zwecken — wir erinnern nur z. B. an die Spektralaufnahmen mit Konkavgittern — gewonnen hat, wird die vorliegende, auf reiche eigene Erfahrung des Verf. gegründete, sachgemäße und reichhaltige Darstellung einen weiten Interessentenkreis finden. Die zahlreichen Arten der Films sowie die Methoden ihrer Verarbeitung werden klar und anschaulich beschrieben; dabei wird mit größter Unparteilichkeit auf die Vorzüge und Nachteile der Films gegenüber den Glasplatten hingewiesen. Karl Schaum.

Paul Hanneke, Die Herstellung von Diapositiven zu Projektionszwecken (Laternbildern), Fenstertransparenten und Stereoskopen. 128 S. mit 23 Abbildungen. Berlin (G. Schmidt), 1904. Band 20 der „Photographischen Bibliothek“.

Der Verf. gibt eine wohlgelungene Anleitung zur Herstellung von Diapositiven auf Chlorbromsilber- und Bromsilbergelatine, auf Kollodium- und Albuminplatten, sowie mit Hilfe des Pigmentprozesses. Auch die Behandlung der Chlorsilberplatten zum Auskopieren wird eingehend besprochen. Da heutzutage die Projektion von Diapositiven eine große Rolle im Unterricht wie in Vorträgen spielt, und ferner stereoskopische Bilder eine vortreffliche Wirkung in Form von Diapositiven geben, ist diese von sachkundigster Seite verfaßte Monographie eine sehr erwünschte Bereicherung unserer photographischen Literatur. Karl Schaum.

G.-H. Niewenglowski, Traité élémentaire de Photographie practique. 420 p. Paris (Garnier Frères), 1905.

Der bekannte französische Photochemiker hat in dem vorliegenden Werke eine für weite Kreise geeignete Anleitung zum Photographieren

geschaffen. Negativ- und Positivprozeß werden mit gleicher Sorgfalt behandelt; die klaren und vollständigen Ausführungen finden in zahlreichen instruktiven Abbildungen eine gute Stütze. Karl Schaum.

Photographie und Photochemie.

Das Photographieren freilebender Tiere. Seitdem das Photographieren durch die Vervollkommnung der Apparate und durch die Vereinfachung der Verfahren zu einem für jeden Naturwissenschafter zugänglichen Hilfsmittel geworden ist, beginnt man allenthalben in Lehrbüchern, Abhandlungen usw. an Stelle der früher üblichen, meist sehr subjektiv gearteten Zeichnungen photographische Abbildungen naturwissenschaftlicher Objekte zu bringen. Am schwierigsten sind Photographien freilebender Tiere zu erhalten; aber gerade derartige Aufnahmen gehören zu den allerwichtigsten, weil sie, wie der Direktor des Zoologischen Gartens in Berlin, Dr. Heck sagt, Natururkunden darstellen, deren Bedeutung für die zoologische und biologische Forschung keiner weiteren Erörterung bedarf. Es erscheint deshalb als Pflicht der „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie" auf neuere, erfolgreiche Bestrebungen zum Photographieren freilebender Tiere hinzuweisen.

C. G. Schillings. Mit Blitzlicht und Büchse. Neue Beobachtungen und Erlebnisse in der Wildnis inmitten der Tierwelt von Äquatorial-Ostafrika. Mit 302 urkundtreu in Autotypie wiedergegebenen photographischen Original-Tag- und Nacht-Aufnahmen des Verfassers. gr. 8°, 558 S. Leipzig, R. Voigtländers Verlag, 1905.

Der Verfasser hat in diesem Werke die Ergebnisse seiner Reise niedergelegt, welche wohl als die erste rein photographisch-zoologische Expedition angesehen werden darf. Text und Abbildungen müssen das Interesse der weitesten Kreise erregen. Die unter zahllosen Schwierigkeiten und Gefahren oft mit Blitzlicht hergestellten, unretouchierten Aufnahmen der Tierwelt Ostafrikas gehören unstreitig zu den bewundernswürdigsten Leistungen der Photographie. Die Darstellungen von Löwen an der Tränke, oder im Sprung auf ihre Beute, von Elefanten, Nilpferden, Giraffen u. a. sind von größter Bedeutung. In diesen Bildern wird — so sagt Prof. Lampert in Stuttgart — die Tierwelt Afrikas auferstehen, wenn sie längst der Kulturwelt zum Opfer gefallen ist.

Martin Kiesling. Anleitung zum Photographieren freilebender Tiere. Mit einem Anhang von Dr. A. Voigt. kl. 8°, 94 S. mit zahlreichen Abbildungen. Leipzig, R. Voigtländers Verlag, 1905.

Die vorliegende, klar geschriebene und reichhaltige Schrift will jedermann ein Ratgeber zum Photographieren freilebender Individuen aus der höheren und der niederen Tierwelt sein. In erster Linie wendet sie sich — abgesehen von den Zoologen — an Forstleute, Landwirte

und Lehrer, welche bei Befolgung der Ratschläge mit Leichtigkeit gute Aufnahmen erzielen und damit der Wissenschaft dienen können.

Die Technik der Blitzlichtaufnahmen und das Arbeiten mit Teleobjektiven werden bei der Wichtigkeit für die vorliegenden Aufgaben besonders eingehend besprochen; ferner werden unter anderem die Apparate zum Selbstphotographieren der Tiere beschrieben; auch auf die Wichtigkeit stereoskopischer Darstellungen wird hingewiesen.

Der Goerz-Schillings-Nachtapparat. Der Gedanke automatischer Tieraufnahmen bei Nacht wurde zuerst von C. G. Schillings erwogen; unter seiner Mitwirkung wurden von der Optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Berlin-Friedenau, geeignete Apparate konstruiert, welche auf Grund der von Schillings in Afrika gewonnenen Erfahrungen neuerdings ganz erheblich verbessert worden sind; sie werden jetzt auch einem größeren Publikum zugänglich gemacht und sollen hier kurz beschrieben werden.

Um Nachtselbstaufnahmen von Tieren herzustellen, ist vor allem ein tadelloses Zusammenarbeiten aller mechanischen Teile und absolute Funktionssicherheit auch unter allerungünstigsten klimatischen Verhältnissen erforderlich; müssen doch die Apparate oft tage- und sogar wochenlang bereit aufgestellt stehen, allen Witterungseinflüssen ausgesetzt. Außerdem aber muß die Konstruktion eine möglichst einfache sein, so daß ein jeder ohne besondere Übung damit umzugehen vermag. Die allen diesen Anforderungen entsprechenden Apparate der Optischen Anstalt C. P. Goerz, A.-G., funktionieren in folgender Weise: Das Tier berührt einen Faden, der zunächst eine das Objektiv sichernde Schutzklappe auslöst. Unmittelbar darauf wird das Blitzlicht und der Schlitzverschluß in Funktion gesetzt, und nach der Exposition bedeckt eine zweite Schutzklappe das Objektiv. Die Zündung des Blitzpulvers kann auf zweierlei Art bewirkt werden; bei den Apparaten, die Schillings benutzte, geschieht sie vermittels einer Schlagröhre; wo Elektrizität vorhanden, läßt sie sich auf elektrischem Wege anordnen. Der Apparat besteht aus der Aufnahmekamera mit Spezialmechanismus und dem Stativ für das Blitzpulver mit Reflektor und Auslösevorrichtung.

Das Kameragehäuse aus imprägniertem Holz ist mit Lederüberzug versehen und mit dem lichtstarken Goerz-Doppelanastigmat „Celor“ ausgerüstet, als Verschluß dient der bekannte einfache Goerz-Anschütz-Schlitzverschluß vor der Platte. Für lange andauerndes Offenstehen der Kassette ist ein weiterer, innerhalb des Kameragehäuses angeordneter Klappenverschluß vorgesehen. Zur Betätigung der einen Klappe greift ein federnder Stift in einen mit der Klappe verbundenen Hebel ein. Wenn die Gardine aufgezogen ist, greift ein anderer Sperrstift in den Rouleauaufzugsknopf ein, worauf die zweite Klappe festgestellt werden kann. Der ganze Hebelmechanismus liegt in einer Zwischenwand und ist durch eine Tür nach außen hin verschlossen.

Das zu dem Apparat gehörige Stativ mit Blitzlichtrinne ist so leicht als möglich gehalten; es besteht aus Bambusstäben. Der Kopf des Stativs sowie die Rinne für das Blitzlicht sind aus Nickelaluminium ge-

fertigt. Die Blitzlichtrinne hat auf ihrer Grundplatte zwei Hebel, die auf der einen Seite den Sandsack tragen, während auf der anderen Seite ein leicht herausreißbares Stäbchen eingeklemmt wird. Außerdem aber ist der Sandsack durch eine Schnur mit dem Schlagbolzen der Schlagröhre verbunden. Unter dem Sandsack liegt ein Rahmen mit quergespannten, zur Kamera führenden Faden, der an einem Stäbchen endet.

Der Apparat funktioniert nun in folgender Weise: Das zu photographierende Tier kommt — eventuell angelockt durch einen Köder — in Berührung mit dem Faden, wodurch die erste Metallklappe herunterfällt und das Objektiv geöffnet wird. Fast zu gleicher Zeit wird von dem Tier ein zweiter Faden berührt und dessen Stift aus dem Hebel herausgerissen, so daß der Sandsack fällt, die Schnur berührt und den Schlitzverschluß auslöst. Beim Weiterfallen reißt der Sandsack den Schlagbolzen ab, worauf dann die Aufnahme erfolgt. Ist der Schlitzverschluß abgelaufen, so bringt er automatisch die zweite Metallklappe vor das Objektiv, so daß nunmehr die lichtempfindliche Platte trotz geöffneter Kassette nicht nachbelichtet werden kann. Selbstverständlich kann der Apparat erforderlichenfalls auch von dem in der Nähe verborgenen Aufnehmenden im richtigen Augenblick selbst ausgelöst werden.

Nur mit Hilfe dieser Apparate, deren sichere Funktion erst nach eingehenden Proben und Studien erreicht wurde, war es möglich, wilde Tiere in Freiheit zu photographieren. Durch die Fabrikation derartiger Apparate liefert die Firma C. P. Goerz der naturwissenschaftlichen Forschung neue wertvolle Hilfsmittel.

Preisausschreiben. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nochmals auf das dieser Zeitschr. III, S. 136 erwähnte Preisausschreiben von R. Voigtländers Verlag, Leipzig, „Natur-Urkunden über unsere heimische Tierwelt“ hinweisen. Karl Schaum.

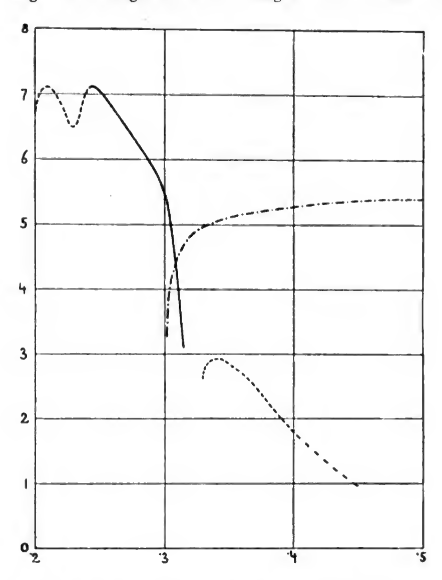
Sophus Bang. Om Fordelingen af bakteriedræbende Straaler i Kulbuelysets Spektrum. (Meddelelser fra Finsens medicinske Lysinstitut IX. S. 125—136. København 1904. Juni.) — Über die Verteilung der bakterientötenden Strahlen im Spektrum des Kohlebogens.

Es wurde das Spektrum einer elektrischen Bogenlampe von 30 Amp. und 50 Volt mittels eines Quarzspektrographen auf eine Prodigiosuskultur aufgenommen und bei verschiedenen Expositionszeiten die spektralen Grenzen der Tötungsfähigkeit des Lichts bestimmt. Zu den Hauptversuchen wurde die auch von Abney[1]) beschriebene Methode benutzt, wobei ein abgeblendeter Teil des Spektrums zur Erzeugung eines annähernd monochromatischen Bildes der Lichtquelle auf der Oberflächenkultur[2]) verwendet wurde. Die Länge des Spektrums betrug von ·2 bis ·4 μ

1) Note on Photographing Sources of Light with Monochromatic Rays, Proc. Roy. Soc. **60.** 13. 1897.

2) Nach brieflicher Mitteilung des Verf. wurde eine solche mit der Absicht benutzt, die störende Wirkung der selektiven Absorption des Nahrungsmittels möglichst zu vermeiden.

etwa 5 cm. Wie vorläufig die Ergebnisse der Untersuchung auch sein mögen, geben sie doch m. W. das beste, was auf diesem Gebiete bisher geleistet ist, und ich habe deshalb versucht, die Resultate in eine den Darstellungen der spektralen Energieempfindlichkeit photographischer Platten möglichst analoge Form zu bringen. Ich nehme dabei die



Gültigkeit der Wienschen Formel für die Energieverteilung im Gitterspektrum des Bogenlichts (Krater) an[1]) und setze $c_2/T = 4$. Weiter

1) Hagen und Rubens haben gelegentlich [Drudes Ann. (4.) 8. 8. 1902] Messungen der relativen Energieintensitäten im ultravioletten Prismenspektrum einer Bogenlampe angestellt.

I.	·500	·420	·357	·338	·316	·251
II.	4·03	3·50	2·97	2·41	1·83	1·08
III.	3·99	3·44	2·84	2·57	2·25	·94

Reihe I. gibt die Wellenlänge des Lichts in μ an,

II. die gefundenen mittleren log. rel. Energieintensitäten,

III. die nach der Formel $\log E_\lambda = -2 \log \lambda - 4{\cdot}23 \frac{1}{\lambda} \log e + 7{\cdot}06$ berechneten Werte, welche mit II. leidlich übereinstimmen.

wird angenommen, daß das Prismenspektrum $1/\lambda^2$ als Abszisse entspricht und daß das Reziprozitätsgesetz, Wirkung $= f$ (Exp.Zeit $\times$ Intensität), gültig ist. In der Figur sind die unter diesen Voraussetzungen umgerechneten Resultate dargestellt.[1]) Abszisse: Wellenlänge des Lichts in μ. Ordinate: negativer Logarithmus des Produkts der Tötungszeit und der verwendeten relativen Energieintensität. Die Kurve —·— gibt die Logarithmen der Energieintensitäten im Gitterspektrum der Zenitsonne bei ganz klarem Himmel. Der Ordinatenmaßstab gilt nur für Differenzen innerhalb einer der beiden Kurven (für Bakterien oder Sonne).

Natürlich kann diese Darstellung nur als eine Orientierung in den groben Hauptzügen gelten, aber schon so läßt sich verschiedenes daraus ersehen. Von besonderem Interesse ist der nicht in der Abhandlung erwähnte Umstand, daß der starke Anstieg der Bakterientötungskurve (bei ca. ·3 μ) mit dem [vielleicht vom Ozongehalt der Atmosphäre bedingten[2])] schroffen Abfalle der Energiekurve des Lichts der hohen Sonne[3]) zusammenfällt. Die Energieempfindlichkeit der Bakterien für das im Tageslicht nicht vorhandene Licht der Wellenlängen ·20—·27 μ ist wenigstens 10000mal größer als für das im Sonnenspektrum vorhandene ultraviolette Licht bei etwa ·35 μ — wenigstens, weil die Versuchsanordnung keine Sicherheit gegen fremde kleine Quantitäten des sehr viel wirksameren Lichts kleinerer Wellenlängen gewährte. Der untere Teil der Kurve ist deshalb nur punktiert angegeben. Die Lücke bei etwa ·32 μ kommt daher, daß bei keinem Versuche die Expositionszeit an dieser Stelle des Spektrums bis zur Tötung der Bakterien ausgedehnt wurde.

Im übrigen kann der Vorsichtigkeit des Verf. in den Schlußfolgerungen aus seiner Untersuchung nur beigestimmt werden. Wenn auch bei den gemachten Aufnahmen des gesamten Spektrums keine Abhängigkeit der Spektralempfindlichkeit von der veränderlichen Schichtdicke für Wellenlängen unter ·3 μ gefunden wurde, ist doch für Licht größerer Wellenlänge noch unbekannt, in welchem Maße seine relativ geringe Wirkung davon bedingt ist, daß es bei der verwendeten Schichtdicke nur zum geringsten Teile absorbiert wurde.[4])

Ejnar Hertzsprung.

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

Carl Zeiss, Jena. Spezialprospekt über „Teleansätze für Handapparate"; wird auf Wunsch gratis zugesandt. Die Ansätze sind schwarzlackierte Aluminiumrohre von ca. 10 cm Länge, in deren hinteres Ende eine Telenegativlinse eingesetzt wird, während das vordere Ende ein Gewinde zum Anschrauben des Kameraobjektivs trägt. Die Vergrößerung ist je nach der Auszuglänge ca. 4—8fach. Die Ergänzung einer Kamera mit gutem Objektiv zu Teleaufnahmen kostet 65—85 Mark.

1) Der Maßstab ist gleich dem in dieser Zeitschr. **III.** S. 15ff. verwendeten.
2) E. Meyer, Drudes Ann. (4.) **12.** 849. 1903.
3) Cornu, C. r. **88.** 1101. 1285. 1879; **89.** 808. 1879; **90.** 940. 1880.
4) Abney, Journ. Cam. Club **13.** 173. 1899. — Eders Jahrb. 1900. 302.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie zu München (Direktor Emmerich). Einladung zur 4. Jahresausstellung von Schülerarbeiten. — Die Anstalt erhielt auf der „Internationalen Ausstellung für Photographie" in Genua Juni 1905 die Silberne Medaille. — Das neue (6.) Unterrichtsjahr beginnt am 1. Oktober; Anmeldungen bis 1. September. Anstaltsstatut wird kostenlos geliefert. (Adresse: Rennbahnstraße 11.)

J. F. Svoboda, Photographische Scherzbilder. 89 S. mit Abbildungen. Kommissionsverlag Fr. Schneider, Leipzig.

Carl Zeiss, Jena. Prospekt über „Gelbglasfilter für Landschaftsaufnahmen". Diese Filter aus einem in der Masse gelbgefärbten homogenen Glas sind für die Herstellung gewöhnlicher Photographien auf orthochromatischen Platten bestimmt. Die bisherigen Gelbfilter haben die Expositionszeit im Verhältnis zur Schwächung der Blauwirkung zu sehr verlängert; die neuen Gelbscheiben zeigen diesen Übelstand nicht; die für gewöhnliche Landschaftsaufnahmen bestimmten Scheiben erfordern eine fünffache, die für Schneelandschaften bestimmten eine zehnfache Verlängerung der Expositionszeit.

Romain Talbot, Jubiläumsausgabe von Talbots Jahrbuch; reich illustriert, 160 S.

Spindler und Hoyer, Göttingen. Preisliste X und XI mit Beschreibungen und Illustrationen; Inhalt siehe diese Zeitschr. III, S. 216. Neu: Elektrometer zur Untersuchung von radioaktiver Induktion (H. Gerdien), Apparat zur absoluten Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Luft (H. Gerdien), Aluminiumblättchen-Elektroskop (Exner), Stereoskop (Wiechert) u. a.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie zu München (Direktor Emmerich). „Die Absolventen der Anstalt im praktischen Leben, deren Anstellungs- und Gehaltsverhältnisse." Mit 4 Lichtdrucktafeln. — Die Anstalt beschloß kürzlich ihren 4. Meisterkurs (53 Teilnehmer).

Voigtländer & Sohn, Braunschweig. Musteralbum von 14 Reproduktionen nach Aufnahmen mit Voigtländerschen Kameras und Objektiven. Die vortrefflichen Porträt-, Landschafts-, Architektur- und Blumenaufnahmen zeugen von der Vorzüglichkeit der Voigtländerschen Erzeugnisse. Interessenten erhalten gegen Einsendung von 25 Pf. unter Bezugnahme auf diese Notiz dieses Musteralbum.

C. P. Goerz, Friedenau-Berlin. Vor den Angestellten der Anstalt hielt Herr R. Zabel einen Vortrag über „Die Mandschurei und Korea in Kriegszeiten" an der Hand von Aufnahmen, welche mit Goerzschen Apparaten hergestellt und von japanischen Künstlern koloriert waren.

Fritz Köhler, Leipzig-R. Hauptkatalog über physiko-chemische Apparate, bes. nach W. Ostwald. Reich illustriert, 219 S.

A. Krüß, Hamburg. Lippmannphotographien nach H. Lehmann (diese Z. III, 165), 15—30 Mk. — Celluloidabgüsse von ebenen Rowland-Gittern, hergest. von R. J. Wallace, 25—72 Mk.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 7.

Die Aufgaben der Photochemie.

Von R. Luther.

Es ist kaum ein Jahr verflossen, seit mein verehrter Kollege Professor Stobbe von dieser Stelle seine Antrittsvorlesung hielt. Zum Gegenstand seiner Auseinandersetzungen hatte er dasselbe Wissensgebiet gewählt, auf das auch ich heute Ihre Aufmerksamkeit lenken will — die Photochemie. Wie seinerzeit Professor Stobbe, so will auch ich heute versuchen, Ihnen in allgemeinen Umrissen die Bedeutung, den gegenwärtigen Stand sowie die nächsten Aufgaben dieses Wissenszweiges zu skizzieren. Ich darf trotzdem hoffen, mir keine Wiederholung zuschulden kommen zu lassen. Es liegt das nicht etwa daran, daß das verflossene Jahr eine bahnbrechende experimentelle oder theoretische Arbeit gezeitigt hätte, die neue überraschende Tatsachen zutage förderte, weite Perspektiven eröffnete und die altbekannten Tatsachen in ein neues Licht rückte. Nichts von alledem ist geschehen. Die Berechtigung liegt vielmehr in der Natur des Gegenstandes selbst. Die Photochemie ist ein überaus großes, vielumfassendes und viel verzweigtes, dabei noch sehr wenig bearbeitetes Gebiet, sie grenzt an so viele Nachbarwissenschaften, daß gegenwärtig noch eine ganze Anzahl von verschiedenen Eintrittspforten als gleich zweckmäßig, eine ganze Anzahl von Querschnitten durch die Mannigfaltigkeit der photochemischen Tatsachen als gleichberechtigt zur ersten vorläufigen Orientierung gelten kann. Man könnte meinen, daß bei dieser Vielseitigkeit der Angriffspunkte, bei der Mannigfaltigkeit der Probleme auch das Interesse für die wissenschaftliche Photochemie ein sehr reges sein müßte. Dem ist nicht so. Im Jahre 1904 sind in den Bleiblättern nur 70 photochemische Arbeiten neben über 200 Arbeiten aus dem Gebiete der Radioaktivität referiert worden. Und doch datieren die ersten bewußten photochemischen Versuche in das 17. Jahrhundert zurück. Mit den Erscheinungen der Radioaktivität sind wir noch nicht 10 Jahre bekannt.

Es wäre falsch, wollte man aus diesen Zahlen auf die relative Wichtigkeit der beiden Forschungsgebiete schließen. Ich will ganz von dem Vergleich der rein wissenschaftlichen Bedeutung absehen. Ich will aber nur an zwei Tatsachen erinnern: einmal, daß der physiologische Vorgang des Sehens auf photochemischer Grundlage beruht und daß zweitens der gesamte Sauerstoffvorrat unserer Atmosphäre und seine ständige Erneuerung ebenfalls einem photochemischen Vorgang — der Kohlensäurespaltung durch grüne Pflanzen — seinen Ursprung verdankt. Eine ganz flüchtige Überlegung lehrt uns, welche einschneidende Bedeutung für das Zustandekommen unseres heutigen Weltbildes die Tatsache hatte, daß im sogenannten Kampf ums Dasein die Organismen sich schon frühzeitig dieser beiden photochemischen Vorgänge bemächtigten.

Versuchen Sie sich für einen Moment in die Psyche eines vernünftigen Wesens hineinzudenken, das nicht sieht und in einer Atmosphäre lebt, in der nie eine assimilierende Pflanze Kohlensäure zerlegte — und sie werden sofort die ganze fundamentale Bedeutung dieser beiden lichtchemischen Vorgänge für unseren jetzigen Vorstellungsinhalt erkennen.

Aber auch unser heutiges wirtschaftliches Leben könnte ohne photochemische Vorgänge nicht existieren. Ich will nicht auf die Bedeutung der fossilen Kohlenlager eingehen — dieser gewaltigen Zeugen jahrtausendelanger unausgesetzter chemischer Tätigkeit der Sonne. Ich will vielmehr nur einige Zahlen anführen, welche die technische Wichtigkeit der jetzt noch alltäglich unausgesetzt sich abspielenden Kohlensäurespaltung im Licht erweisen.

Sämtliche Dampfmaschinen leisten etwa 70 Millionen Pferdekräfte und verbrennen hierzu täglich rund 500 Millionen Kilogramm Kohle mit Hilfe von $1\,^1/_2$ Milliarden Kilogramm Sauerstoff. Die rund $1\,^1/_2$ Milliarden Menschen veratmen weiter 800 Millionen Kilogramm Sauerstoff täglich. Schätzen wir den täglichen Sauerstoffverbrauch sämtlicher Nutztiere, Heizanlagen usw. auf nur 2 Milliarden Kilogramm, so ergibt sich in Summa ein täglicher Sauerstoffverbrauch von mehr als 4 Milliarden Kilogramm. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Atmosphäre hat sich trotzdem im Laufe von Jahrzehnten nicht wesentlich geändert. Es kann daher angenommen werden, daß diese Menge täglich durch Spaltung von Kohlensäure in belichteten grünen Blättern wieder nachgeliefert wird. Zur *künstlichen* Erzeugung dieser Sauerstoffmenge aus Kohlensäure wären täglich mindestens 15 Milliarden Pferdekraftstunden erforderlich.

Rechnet man die Pferdekraftstunde nur zu $^1/_2$ Pfennig, so würde das täglich 70 Millionen Mark kosten — ein Wertbetrag, der uns jetzt von der Sonne ohne irgend welches Zutun unsererseits in den Schoß geworfen wird.

Und dieses tägliche 70 Millionengeschenk stellt nur einen ganz kleinen Bruchteil des Gesamtwertes der täglich uns zugesandten Sonnenenergie dar. Nur *der* Bruchteil der Erdoberfläche, der mit grünen Pflanzen bedeckt ist, kommt hierfür in Frage, und von der Sonnenenergie, die auf die grünen Pflanzen fällt, nur *der* kleine Bruchteil, der in den roten bis gelben Strahlen enthalten ist, welche die Kohlensäurespaltung bewirken.

Es sind in der Tat gewaltige Energiebeträge, mit denen die zukünftige Phototechnik operieren wird. Die Erde empfängt von der Sonne dauernd etwa 200 Billionen Pferdekräfte. Das ist etwa 2 Millionen mal so viel als alle Dampf- und sonstigen Motoren der Erde zusammen zur Zeit leisten. Diese Sonnenenergie entspricht täglich einem wirtschaftlichen Wert von 30 Billionen Mark. Nur etwa 3 Millionstel hiervon nutzen wir aus. Der Rest verläßt unsere Erdkugel wieder ohne irgend welche nützliche Arbeit verrichtet zu haben.

Angesichts dieser enormen Energiebeträge gehört wahrlich keine Prophetengabe dazu, um ein Zeitalter der technischen Photomechanik und technischen Photochemie vorauszusagen.

Wenn einst unsere Kohlenlager zur Neige gehen, wenn alle Wasserfälle mit Turbinen belegt sind, wenn die Klimadifferenzen und die Wärme des Erdinneren für Kraftmaschinen ausgenutzt sind — dann wird die Menschheit sich auf die Sonne besinnen, dann wird Sonnenlicht im Preise steigen und die vollkommenere Ausnutzung desselben wird zur Lebensfrage werden. Nicht wie für die Technik von heute — Umwandlung der auf der Erde bereits vorhandenen Energie aus einer Gestalt in die andere — wird die Losung sein, sondern Verwertung, Umwandlung, Aufspeicherung der von außen uns zuströmenden Energie. Es ist das eine gewaltige und dankenswerte Aufgabe, nicht nur in Anbetracht der (enormen) Energiebeträge, sondern auch wegen der *Art* der Sonnenenergie. Die Sonnenstrahlung ist eine der edelsten, der umwandlungsfähigsten Energiearten, die wir kennen. Wir wissen bereits jetzt, daß wir dereinst imstande sein werden, sie zu nahezu 100% in motorische Energie umzuwandeln — dereinst, wenn wir die Gesetze der Umwandlung der Strahlungsenergie ebenso souverän

beherrschen werden, wie wir es jetzt betreffs der Umwandlung von mechanischer Energie in elektrische, von elektrischer in magnetische und chemische bereits imstande sind.

Und was hat die Photochemie angesichts dieser gewaltigen Aufgaben an technischen Erfolgen hervorgebracht?

Die einzige nennenswerte technische Anwendung der Photochemie ist die — Photographie. Das ist sehr viel und doch unendlich wenig im Vergleich zu der zukünftigen technischen Photochemie. Diese wird dereinst unser ganzes Kulturleben von Grund auf umgestalten und uns Zustände schaffen, gegen die die Zukunftsbilder Bellamys und Jules Vernes sich als kümmerliche Phantasiegebilde erweisen.

Aber nicht damit wollen wir uns aufhalten. Wir wollen zurückgehen zur Quelle, aus der noch jeder technische Fortschritt seine Kräfte geschöpft hat — zur reinen Wissenschaft. Die heutige Elektrotechnik fußt auf den Laboratoriumsversuchen mit strombewegten Magnetnadeln. Die heutige chemische Industrie verdankt ihr Dasein rein wissenschaftlichen Reagenzglasversuchen. Ähnlich wird auch die wissenschaftliche Photochemie berufen sein, der technischen Photochemie neue Lebenskraft zuzuführen.

In raschen Schritten wollen wir daher das Gebiet unserer Wissenschaft durcheilen. Überall wollen wir uns die Frage stellen: Was wissen wir bereits, was müssen wir vor allem wissen?

Begeben wir uns zunächst auf rein qualitativen Boden und versuchen wir die qualitativen Fragen zu beantworten:

Welcher Art sind die photochemischen Vorgänge, d. h. zu welcher Klasse gehören sie?

In welcher Richtung verlaufen sie?

Welches sind ihre wesentlichen Vorbedingungen?

Nur in groben Zügen ist es möglich, auf diese Fragen Antwort zu geben. Zusammenfassend läßt sich vielleicht sagen, daß im großen und ganzen die lichtempfindlichen Vorgänge zu der Klasse der sogenannten *Oxydations-Reduktions*vorgänge im weitesten Sinne des Wortes gehören. Dieser Gedanke ist schon sehr alt, bereits Grotthus hat ihn Anfang des vorigen Jahrhunderts vermutungsweise ausgesprochen.

In der anorganischen Chemie läßt sich dies leicht prüfen:

Die Reduktion von Chlor durch Wasserstoff oder Wasser; der Zerfall von Jodwasserstoff sowie die Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff; die Selbstreduktion von Schwefeldioxyd zu Schwefel-

trioxyd und Schwefel, sowie die Oxydation von schwefeliger Säure durch Luftsauerstoff; die Zersetzung der Silberhaloide sowie noch zahlreiche Beispiele bestätigen diese Vermutung. Nur wenige Lichthydrolysen sind bekannt, aber auch bei diesen ist eine Deutung als Oxydations-Reduktionsvorgang nicht ausgeschlossen.

Auch die Lichtwirkungen in der organischen Chemie sind teils notorische Oxydations-Reduktionserscheinungen teils nahe mit solchen verwandt. Handelt es sich doch fast immer um Aufspaltung von Doppelbindungen, Ersatz positiver Gruppen durch negative, Umlagerungen oder Wanderungen von Bindungen. Dies sind lauter Vorgänge, die unzweifelhaft in einer gewissen nahen Verwandtschaft zu Oxydations-Reduktionsreaktionen stehen.

Etwas später wollen wir versuchen, eine theoretische Motivierung dieser Erscheinung zu geben. Jetzt wollen wir uns zunächst der Frage zuwenden, in welcher Richtung, in welchem Sinne alle derartigen Reaktionen unter dem Einfluß des Lichts verlaufen. Es läßt sich meines Erachtens nur eine allgemeine Aussage machen: In den allermeisten bekannten Fällen verlaufen die photochemischen Vorgänge so, wie sie auch ohne Licht freiwillig verlaufen könnten, also im Sinne der kontinuierlich zunehmenden Stabilität oder der kontinuierlich zunehmenden Entropie. Die Wirkung des Lichts besteht also im wesentlichen darin, daß das Zeitmaß, die Geschwindigkeit, mit welchem der stabilste Zustand: das Gleichgewicht erreicht wird, eine Änderung erleidet. Und ich will gleich an dieser Stelle betonen, daß meines Wissens kein beglaubigter Fall bekannt ist, wo Licht einen freiwilligen Vorgang verzögert: nur Beschleunigung, Erhöhung der Dunkelgeschwindigkeit werden beobachtet.

Bei anorganischen Stoffen läßt sich der Satz, daß Lichtreaktionen zumeist auch im Dunkeln von selbst verlaufen könnten, leicht prüfen. Hier sind die Stabilitäts- oder Eutropieunterschiede der Ausgangs- und Endprodukte meist dem Vorzeichen, häufig sogar der Größe nach bekannt.

Nicht so einfach ist es in der organischen Chemie, diesen Satz zu bestätigen oder zu widerlegen. Die Stabilitätsbeziehungen organischer Stoffe sind zum großen Teil noch unbekannt. Doch wissen wir aus der Erfahrung, daß nur in einigen wenigen Fällen die im Licht entstandenen Produkte im Dunkeln wieder freiwillig die Ausgangsstoffe zurückzubilden vermögen. Wir können daraus mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß auch in der organischen Chemie

die meisten Lichtreaktionen in der Richtung der zunehmenden Stabilität erfolgen.

Entsprechend der größeren Anzahl der denkbaren Reaktionen ist auch die Mannigfaltigkeit der Produkte bei organischen Lichtreaktionen eine weit größere als bei anorganischen. Irgend eine spezielle Regelmäßigkeit läßt sich zur Zeit noch nicht feststellen. Im Gegenteil. Nach übereinstimmenden Urteilen organischer Photochemiker — ich nenne Ciamician und Silber, Klinger, Stobbe — sind hier chemische Überraschungen die Regel: das Licht veranlaßt häufig mit spielender Leichtigkeit Reaktionen, die im Dunkeln sich nur durch die allerkompliziertesten Methoden erzwingen lassen.

M. H. Bei dieser Mannigfaltigkeit und Unbestimmtheit der rein chemischen Seite der Erscheinungen ist es von besonderem Wert, daß wir ein qualitatives photochemisches Gesetz besitzen, dessen Richtigkeit und Allgemeingültigkeit zur Zeit wohl kaum angezweifelt wird. Es ist das sogenannte photochemische Absorptionsgesetz: Nur solche Farben können auf einen Stoff photochemisch wirken, die von ihm absorbiert werden. Die Notwendigkeit eines solchen Satzes ist auf den ersten Anblick so einleuchtend, daß der erste Entdecker desselben — Grotthus — ihm eine axiomatische Beweiskraft zuschrieb. Unzählige Versuche, die alltäglichen tausendfältigen Erfahrungen der orthochromatischen Photographie haben diesen Satz bestätigt — und doch können Zweifel an seiner Allgemeingültigkeit erhoben werden.

Etwas später erst will ich auf diese Bedenken eingehen. Hier will ich nur auf die große Wichtigkeit hinweisen, welche in jedem Fall die genaue Kenntnis der Lichtabsorption hat, insbesondere in ihrer Beziehung zur chemischen Natur des absorbierenden Stoffes.

Werfen wir einen Blick in den III. Band von Kaysers Lehrubch der Spektroskopie, so sehen wir, wie viele, zum Teil noch ganz fundamentale Probleme ihrer Erledigung harren, wenn auch unzweifelhaft bereits sehr viel geschehen ist. Insbesondere in der organischen Chemie kennen wir eine ganze Anzahl von Regelmäßigkeiten. Wir wissen, daß das Vorhandensein gewisser Gruppen Absorption im sichtbaren Spektrum und im benachbarten Ultraviolett bedingt. Diese sogenannten chromophoren Gruppen enthalten meist Doppelbindungen und sind zum größten Teil aromatische Derivate. Wir wissen, daß Substitution das Absorptionsband in mehr oder minder gesetzmäßiger Weise bald nach rot, bald nach violett verschiebt.

Nicht minder wichtig als diese Beziehungen scheint mir der Umstand zu sein, daß die meisten gefärbten Stoffe relativ *reaktionsfähig* sind. Dies geht aus der leichten Bildung von Leukoverbindungen, ferner aus der so häufigen Unechtheit von Farbstoffen hervor, endlich spricht dafür auch die Tatsache, daß für zahlreiche farbige Verbindungen mehrere Konstitutionsformeln möglich sind. Dies letztere gilt natürlich für alle chinoïden Farbstoffe, zu denen bekanntlich einzelne Forscher *alle* organischen Farbstoffe überhaupt zählen.

Auch in der anorganischen Chemie scheinen ähnliche Beziehungen vorhanden zu sein.

Auf das überaus hoffnungsvolle Gebiet der Absorptions- und Emissionsspektroskopie glühender Dämpfe, das auch für den *Chemiker* ein dankbares Arbeitsfeld bildet, kann ich hier nicht näher eingehen. Ich möchte mich auf gewöhnliche Temperaturen, vorzugsweise wässerige Lösungen beschränken. Hier scheint Regel zu sein, daß alle rasch wirkenden Oxydations- und Reduktionsmittel im sichtbaren Spektrum oder im benachbarten Ultraviolett absorbieren.

Vergleichen wir die Farblosigkeit der stark, aber träge oxydierenden Perschwefelsäure mit der Farbigkeit des viel schwächeren, aber beweglicheren Jods, die farblose phosphorige Säure mit den gefärbten Ferrosalzen, den sehr durchlässigen Sauerstoff mit dem orange und ultraviolett absorbierenden Ozon; beachten wir die Verstärkung und Verschiebung der Absorption aus dem extremen Ultraviolett in das Violett beim Übergang von den träge oxydierenden Nitraten zu den aktiven Nitriten, ebenso die gleiche Erscheinung in der Reihe vom starken, aber langsamen Oxydationsmittel Chlorat bis zum schwächsten, aber raschsten — Jodat, und noch zahlreiche andere Beispiele. Wir werden kaum zweifeln dürfen, daß hier die Keime einer allgemeinen Beziehung verborgen sind.

Natürlich sind die Begriffe eines farbigen Stoffs, eines rasch wirkenden Oxydationsmittels unscharf begrenzt — und das bedingt den rein qualitativen subjektiven Charakter dieser Beziehung. Und doch scheint mir auch objektiv die Möglichkeit eines Verständnisses gegeben zu sein.

Vergegenwärtigen wir uns die Tatsachen der selektiven Lichtabsorption. Ein bestimmter Stoff — etwa Cyanin — wählt unabhängig von der Menge und äußeren Form, fast unabhängig ob fest, geschmolzen oder gelöst, nahezu unabhängig von Lösungsmittel und

Temperatur aus der Gesamtheit der auftreffenden Lichtschwingungen nur solche von ganz bestimmter zeitlicher Periode aus, deren Energie von ihm in Wärme umgewandelt wird.

Wir müssen also mit zwingender Notwendigkeit eine dem Cyanin als solchem eigentümliche, in ihm *präformiert* vorhandene Zeitgröße annehmen, die mit der Periode der absorbierten Lichtschwingung übereinstimmt. Auf diese ganz bestimmte Periode reagiert Cyanin, gegen alle anderen ist es indifferent. — Es ist das die Erscheinung der Resonanz.

Wie sollen wir uns das Zustandekommen der Resonanz, und überhaupt die dem Cyanin eigentümliche Zeitperiode vorstellen?

Dem Chemiker am nächstliegenden erscheinen chemische Vorgänge. Wechselseitige Umwandlung von Isomeren ist von manchen Forschern in Betracht gezogen worden. Scheinbar gestützt wird diese Auffassung durch den Umstand, daß tatsächlich bei den allermeisten organischen gefärbten Stoffen mehrere Konstitutionsformeln möglich sind. Ja, wie Hewitt zeigte, soll bei besonders symmetrischer Isomerie das Mitschwingen bis zum Leuchten — der Fluoreszenz — gesteigert werden.

Aber wie sollen wir dann die Lichtabsorption und Fluoreszenz der relativ einfachen anorganischen Verbindungen verstehen, wo Isomerien nahezu ausgeschlossen erscheinen?

Ich glaube, man muß tiefer eindringen.

Die Lichtschwingungen sind nahezu sicher elektromagnetischer Natur. Jede elektromagnetische Resonanz, jede präformierte elektromagnetische Periode ist aber nicht bloß von den elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Resonators und seiner Umgebung bedingt, sondern notwendig auch von dessen *räumlichen* Eigenschaften.

Da nun die äußere Begrenzung unseres Cyaninpräparats ohne Einfluß auf die Absorption ist, da ferner jedes noch so kleine, mikroskopisch eben sichtbare Tröpfchen Cyaninlösung die gleiche blaue Farbe zeigt, so gelangen wir zum Schluß, daß dem Cyanin an sich irgend welche makroskopisch und mikroskopisch nicht feststellbare ultramikroskopische räumliche Eigentümlichkeiten, räumliche Dimensionen innewohnen. Wir gelangen mit anderen Worten zu der Vorstellung einer räumlichen Diskontinuität im Bau, einer körnigen, korpuskularen Struktur scheinbar homogener Körper. Es ist das dieselbe Vorstellung, auf welche die Atom- und Molekulartheorie gegründet ist und die in der kinetischen Theorie der Wärme weiter spezialisiert wird.

Es mag überflüssig erscheinen, daß ich diese von vielen Forschern nie angezweifelte Anschauung noch besonders zu stützen suche. Aber ich rede pro domo. Für mich ist der eben erwähnte Gedankengang der bei weitem beweiskräftigste. Alle sonstigen Beweise für das Vorhandensein eines korpuskularen Gefüges der Körper haben zumeist, wie Ostwald mit Recht betont, eine ganz andere Grundlage. Sie laufen direkt oder indirekt auf die experimentell wohlbegründete Tatsache heraus, daß die *Oberfläche* eines Körpers besondere Eigenschaften hat, die sich von den Eigenschaften des Inneren unterscheiden. Nie gestatten daher derartige Überlegungen, Schlüsse auf den Bau des Inneren zu ziehen.

Wir können versuchen, noch weiter einzudringen und uns ein Bild von dem elektromagnetischen Mitschwingen dieser ultramikroskopischen Resonatoren zu machen. Mancherlei mehr oder weniger hypothetische Vorstellungen sind möglich. Am aussichtsreichsten scheint mir die Elektronenauffassung zu sein, die sich neuerdings als außerordentlich fruchtbare und heuristisch wertvolle Theorie hinreichend legitimiert hat. Auch liegt bereits ein sehr interessanter Versuch von Scholl vor, sie für photochemische Erscheinungen zu fruktifizieren.

Nach den Vorstellungen der Elektronentheorie ist die elektromagnetische Resonanz eines Moleküls bedingt durch das räumliche Mitschwingen seiner Elektronen, d. h. seiner elektrischen Ladungen. Starke (selektive) Lichtabsorption, starkes Mitschwingen geht mit leichter Beweglichkeit der Elektronen Hand in Hand.

Im Sinne der Ausführungen, die Helmholtz in seiner berühmten Faraday-Lektüre gab, stehen die Elektronen, die lokalisierten elektrischen Ladungen in naher Beziehung zu dem, was wir in der Chemie Bindung oder Valenz nennen.

Lichtabsorption, bewegliche Elektronen, bewegliche Bindungen, leichte chemische Umwandelbarkeit erscheinen in diesem Sinne miteinander kausal verknüpft.

Noch einleuchtender wird diese Verknüpfung bei den anorganischen gefärbten Stoffen. Wir sahen, daß alle rasch wirkenden Oxydations- und Reduktionsmittel gefärbt sind. Nach Ostwald besteht aber ein Oxydations-Reduktionsvorgang gerade in einem Austausch, in einer Wanderung elektrischer Ladungen. Leicht bewegliche elektrische Ladungen, d. h. bewegliche Elektronen bedingen also sowohl Lichtabsorption wie leichte Austauschbarkeit, und der obige, rein experimentell gefundene Satz erscheint in diesem Sinne fast als Selbstverständlichkeit.

M. H. Wir sind vom Qualitativen allmählich unversehens in rein quantitative Fragen hineingelangt. Wir berühren die Hauptprobleme der Photochemie: die quantitativen Gesetze, nach welchen Licht chemische Reaktionen beeinflußt und sich in chemische Energie umwandelt. Mit kurzen Worten kann ich den Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet charakterisieren: Wir wissen hier so gut wie garnichts sicher. Durch einige Beispiele will ich dieses wenig erfreuliche Bekenntnis motivieren.

Wie erwähnt, ändert Licht in den meisten Fällen nur die Geschwindigkeit einer auch ohne Licht möglichen Reaktion. In der Dunkelchemie — wenn dieser Ausdruck gestattet ist — kennen wir für Gase und verdünnte Lösungen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, welche die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge regeln.

Versuchen wir diese Gesetzmäßigkeiten auf photochemische Vorgänge zu übertragen, so stoßen wir auf Schritt und Tritt auf Schwierigkeiten. Wir begegnen der Tatsache, daß manche Reaktionen erst gewissermaßen in Schwung kommen müssen, ehe sie regelmäßig weiter verlaufen. Wir begegnen der Tatsache, für die wir vorläufig kein Analogon in der Dunkelchemie kennen, daß ein geringer *Überschuß* eines oder des anderen der reagierenden Stoffe die Geschwindigkeit des Vorgangs herabdrückt.

Kompliziert wird die zahlenmäßige Ermittelung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit noch dadurch, daß die Lichtstärke im Inneren unserer Versuchslösung, streng genommen, nie konstant ist, selbst wenn die Lichtquelle vollkommen unveränderlich leuchtet. Denn erstens ändert sich die Absorption der Versuchsflüssigkeit in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, zweitens ist aber wegen der Lichtabsorption sogar in jedem Moment die Lichtstärke und mithin die Reaktionsgeschwindigkeit von Schicht zu Schicht verschieden.

Leider sind wir nicht einmal in der Lage, diese Komplikationen rechnerisch zu berücksichtigen. Wir wissen nicht einmal, ob die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie von dem noch vorhandenen Licht oder von dem absorbierten Licht abhängt. Ja, wir wissen nicht einmal, ob wir auf das reagierende Gemenge die bekannten Gesetze der Lichtabsorption ohne weiteres anwenden dürfen. Haben doch Bunsen und Roscoe behauptet, ein im Licht reagierendes Gemenge absorbiere anders, als die in ihm enthaltenen Stoffe für sich.

Ich halte die Prüfung und eventuelle Erweiterung dieser Angabe für überaus wichtig. Sollte sich diese Erscheinung der so-

genannten photochemischen Extinktion als allgemein erweisen, so wäre damit die Möglichkeit zugegeben, daß farblose Ausgangsstoffe im Lichte farblose Produkte geben und daß nur *während* und *infolge* der Lichtreaktion das Gemenge farbig ist. Also temporäre Reaktionsfarbe und Widerspruch zum photochemischen Absorptionsgesetz.

Chemisch gesprochen ist die Fragestellung: Sind Reaktionen lichtempfindlich oder sind es die Komponenten der Reaktion?

Zur Zeit können wir nur so viel sagen: Es gibt erfahrungsgemäß einzelne Stoffe, die spezifisch lichtempfindlich sind. Wir wissen z. B., daß *Chromsäure* im Licht *stets* rascher oxydiert als im Dunkeln, unabhängig von der Natur des Reduktionsmittels. Wir wissen, daß *Chlor* im Lichte *stets* aktiver ist als im Dunkeln, ja, noch mehr, die Lichtempfindlichkeit *aller* Chlorreaktionen zeigt die gleiche Eigentümlichkeit — sie wird durch Gegenwart von Sauerstoff stark herabgedrückt.

Im Sinne der Elektronentheorie, überhaupt jeder Resonanztheorie erscheint eine derartige spezifische Lichtempfindlichkeit als das Natürlichere. Ja, noch mehr — wir müssen sogar erwarten, daß jeder absorbierende Stoff auch spezifisch lichtempfindlich ist und daß seine Reaktionsfähigkeit durch Licht stets vergrößert, nie verkleinert wird. Wir müssen ferner erwarten, daß durch Licht gerade jene Gruppen und Bindungen eine Veränderung erleiden werden, welche die Lichtabsorption bedingen.

Andeutungen für dergleichen sind tatsächlich vorhanden, doch können erst zahlreiche Versuche die hier geäußerten Vermutungen bestätigen oder widerlegen.

Scheinbar einfachere Beziehungen als bei der photochemischen Reaktions*geschwindigkeit* sollte man bei dem photochemischen *Gleichgewicht* erwarten. Es sind einige wenige Fälle bekannt, wo die im Licht entstehenden Produkte im Dunkeln wieder von selbst in die Ausgangsstoffe zurückkehren. Wir reden in solchen Fällen von umkehrbaren photochemischen Reaktionen. Bei geeigneter Wahl der Lichtstärke und der Konzentration können der Lichtvorgang in der *einen* und die freiwillige Rückbildung in der umgekehrten Richtung sich gerade die Wage halten. Es resultiert ein Zustand, der unverändert so lange andauert, als die Licht*quelle* konstant leuchtet. Jeder Lichtstärke entspricht ein ganz bestimmter Dauerzustand. Wir können einen derartigen Dauerzustand auch als einen

Gleichgewichtszustand — ein photochemisches Gleichgewicht bezeichnen.

Für Dunkelgleichgewichte, insbesondere solche in Gasen und verdünnten Lösungen, ist nun eine Reihe sehr einfacher Beziehungen bekannt. Vergebens würden wir aber versuchen, analoge Gesetzmäßigkeiten bei photochemischen Gleichgewichten zu finden. Allerdings ist bisher nur ein einziges photochemisches Gleichgewicht in verdünnter Lösung bekannt; aber bei näherer Betrachtung kann man mit Sicherheit voraussehen, daß auch bei den noch zu findenden photochemischen Gleichgewichten ähnliche Annomalien vorhanden sein werden.

Eine eingehendere Überlegung zeigt nämlich, daß photochemische Gleichgewichte in ihrem Wesen durchaus verschieden von Dunkelgleichgewichten sind. Damit ein Dunkelgleichgewicht unverändert bestehen bleibt, ist keinerlei dauernder Aufwand an Energie erforderlich, vorausgesetzt daß alle Energieverluste nach außen vermieden sind. Anders bei den photochemischen Gleichgewichten. Hier *muß* dauernd Licht zustrahlen, damit der Zustand keine Änderung erleidet. Sobald wir das Licht abschirmen, kehrt unaufhaltbar unser Gemenge allmählich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Die Aufrechterhaltung eines derartigen Dauerzustandes ist also kausal mit einem dauernden Verbrauch, einer fortwährenden Vernutzung der einstrahlenden Lichtenergie verknüpft.

Ganz ähnlich ist zum Beispiel auch die Dauergestalt einer Fontaine. Sie kann nur dadurch aufrecht erhalten werden, daß in demselben Maße das abfließende Wasser wieder in die Rohrleitung hineingepumpt wird. Die Arbeit der Pumpe wird dauernd zur Erhaltung des unveränderlichen Zustandes der Wassersäule verbraucht: sobald die Pumpe abgestellt wird, bricht die Fontäne zusammen.

Es handelt sich in allen derartigen Fällen um *stationäre* oder *dynamische* Gleichgewichte und nicht um *wahre, statische*, wie es die chemischen Dunkelgleichgewichte sind. Durch diesen Unterschied im Wesen sind eine ganze Reihe von Verschiedenheiten zwischen Dunkel- und Lichtgleichgewichten bedingt. Nur *einen*, theoretisch wie praktisch wichtigen Unterschied möchte ich hervorheben.

Dunkelgleichgewichtszustände werden durch geringe Zusätze fremder Stoffe nicht verändert. Dagegen sind Stoffe bekannt — sogenannte Katalysatoren — welche, ohne selbst auf die Dauer

umgewandelt zu werden, die Geschwindigkeit von Lichtreaktionen, sowie von Dunkelreaktionen verändern. Der Zusatz eines geeigneten Katalysators wird daher auch das Wechselspiel zwischen einer Licht- und Dunkelgeschwindigkeit, d. h. den stationären Zustand selbst beeinflussen können. Photochemische Gleichgewichte *können* mithin durch Katalysatoren verändert werden im Gegensatz zu Dunkelgleichgewichten.

Das Studium derartiger Lichtkatalysatoren erscheint um so aussichtsreicher und notwendiger, als auch der wichtigste Lichtvorgang — die Kohlensäurespaltung durch grüne Pflanzen — ein katalytisch beeinflußter umkehrbarer Vorgang ist.

In grünen Pflanzen wird im Licht Kohlensäure + Wasser in Stärke + Sauerstoff umgewandelt. Soweit unsere Kenntnis reicht, müssen wir annehmen, daß die Produkte Stärke + Wasser im Dunkeln, oder auch nur außerhalb der Pflanze auf die Dauer nicht nebeneinander bestehen können. Sie würden von selbst mehr oder minder rasch die Ausgangsstoffe Kohlensäure + Wasser zurückbilden.

Es handelt sich also um einen *umkehrbaren* lichtchemischen Vorgang. Aber nur in den grünen chlorophyllhaltigen Pflanzen findet diese Kohlensäurespaltung statt. Wirksam sind hierbei nur solche Strahlen — vorzugsweise rot bis orange — welche von Chlorophyll absorbiert werden. Für sich allein ist ein Gemenge von Kohlensäure und Wasser vollkommen durchsichtig für diese Strahlen und gibt in ihnen keine Spur von Umsetzung.

Wir müssen also im Chlorophyll einen Lichtkatalysator für die umkehrbare Kohlensäurespaltung sehen.

Ich weiß zwar, daß Pfeffer mit Recht hervorhebt: Nur in der *lebenden* Zelle vermag Chlorophyll seine Tätigkeit auszuüben. Doch ist die Rolle des Chlorophylls eine so dominierende, daß wir — wenigstens in Gedanken — für unsere Zwecke zunächst von den Nebenumständen absehen dürfen.

Wir können uns daher auch ganz allgemein fragen: Wie können Photokatalysen zustande kommen? Zwei Möglichkeiten kommen in erster Linie in Betracht. Entweder wandelt der Lichtkatalysator die an sich unwirksamen Strahlen durch Fluoreszenz in wirksame um; oder aber er bildet mit den photochemisch inaktiven Stoffen lockere Verbindungen, die jetzt — unter Rückbildung des Katalysators — durch Licht verändert werden.

Chlorophyll scheint tatsächlich Kohlensäure zu binden. Eine erweiterte Kenntnis der Kohlensäureadditionen in wässerigen Lösungen

wäre daher vielleicht der erste Schritt zur Realisierung einer künstlichen Photolyse der Kohlensäure.

M. H. Ich bin etwas ausführlicher auf die umkehrbaren photochemischen Vorgänge eingegangen. Sind sie es aber doch gerade, welche die Erfolge der zukünftigen technischen Photochemie ermöglichen werden. Bei ihnen wirkt Licht nicht bloß beschleunigend, also besten Falles zeitsparend, sondern hier leistet Licht Arbeit: es *wirkt der Stabilität entgegen*, es erzeugt instabile chemische Verbindungen, deren unwandelbare Energie uns aufgespeichert bleibt.

Wir dürfen daher gerade bei umkehrbaren photochemischen Vorgängen hoffen, am ehesten zum Kernpunkt der gesamten wissenschaftlichen Photochemie vorzudringen: zu den Gesetzen der Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische, von chemischer in Strahlungsenergie.

Nur ganz wenige umkehrbare Lichtvorgänge sind leider bekannt — und bei dem größten Teil derselben ist es zudem noch zweifelhaft, ob es sich wirklich um chemische Vorgänge handelt. Dies gilt insbesondere für alle Phosphoreszenzgänge, für die aktino- und photoelektrischen Erscheinungen u. a.

Leider haben wir auch so gut wie keine Fingerzeige dafür, wo wir neues Material suchen sollen. Nur vermutungsweise können wir äußern: *Jedem* photochemischen Vorgang liegt primär eine Aktivierung der lichtempfindlichen Stoffe zugrunde. *Jedes* chemische Gleichgewicht zwischen farbigen Stoffen wird durch Licht verändert. *Jeder* absorbierende Stoff wird durch Licht chemisch aktiver.

Aber in welchem Betrage? Werden wir die Änderung messen können? Welcher Anteil des absorbierten Lichtes bleibt während der Bestrahlung in dem absorbierenden Stoff aufgespeichert und erhöht dessen Energie?

Nur theoretische Überlegungen können die Antwort geben.

Vergebens klopfen wir bei der theoretischen Nachbarwissenschaft — der Physik an. Die Thermodynamik der Strahlung, die Energetik der Resonanz, die Elektronentheorie sind noch nicht soweit — wird uns gesagt — und auch eine allgemeine Theorie stationärer Zustände ist noch ein pium desiderium.

So sind wir denn auf unsere eigenen Kräfte angewiesen, so müssen wir denn auch hier weiter tappen im Dunkel der Lichtchemie und nur Versuche, Versuche und nochmals Versuche können uns den richtigen Weg weisen.

M. H. Ich komme zum Schluß. Ich habe versucht, Ihnen die

Unsumme von Problemen zu zeichnen, die uns gestellt sind — und auf der anderen Seite das ganz Wenige, was wir trotz jahrelanger mühsamer Arbeit erreicht haben.

Wahrlich kein ermutigendes Fazit.

Fast meint man die Worte zu hören:

> Geheimnisvoll am lichten Tag
> Läßt sich Natur des Schleiers nicht berauben.
> Und was sie Dir nicht offenbaren mag,
> Das zwingst Du ihr nicht ab mit Hebeln und mit Schrauben.

Sollen wir wirklich dieses trostlose Bekenntnis zu unserer Devise erheben? Sollen wir resigniert die Hände in den Schoß legen und „Ignorabimus" klagen?

Wir verdienten nicht den Namen Naturforscher, wenn wir den Kampf aufgäben. Zwar nicht mit meterlangen Hebeln, mit fingerdicken Schrauben zwingen wir die Natur, uns Red' und Antwort zu stehen; wohl aber mit dem ganzen Rüstzeug unserer Denkmethoden, mit den unendlich verfeinerten experimentellen Hilfsmitteln, mit diesen erweiterten Sinnen, wie sie Wiener so trefflich bezeichnete. Ja, unsere gewöhnlichen fünf Sinne selbst müssen herhalten.

Noch ist die Photochemie eine beschreibende Wissenschaft, noch kann jeder Tag ein Wunder bringen, noch steckt in jedem Ungewöhnlichen der Keim einer fundamentalen Entdeckung.

Darum heißt es: Augen auf! Mit allen fünf Sinnen beobachten, damit nichts unserer Aufmerksamkeit entgeht.

Nicht klagen — freuen wollen wir uns!

Freuen wollen wir uns über das unermeßliche Arbeitsgebiet, wo jeder frei schalten und walten kann, ohne Gefahr, mit seinem Nachbar in Grenzstreitigkeiten zu geraten.

Freuen wollen wir uns über das unerschöpfliche wissenschaftliche Neuland, wo jeder Versuch etwas Neues bringt, wo jede beglaubigte Tatsache einen Gewinn, jede Verallgemeinerung einen Fortschritt bedeuten.

Jede Erfahrung wollen wir sammeln, jeden wissenschaftlichen und technischen Fortschritt für unsere Zwecke ausnutzen, unsere Versuche in die höchsten und tiefsten Temperaturen, in das extremste Ultraviolett und weit über Ultrarot in die langen elektromagnetischen Wellen ausdehnen.

Schritt für Schritt wollen wir vordringen und geduldig des kommenden Meisters harren, des Newtons der Photochemie, der

in einem gottbegnadeten Moment schöpferischen Denkens mit einem Schlage den ganzen Zusammenhang innerlich erschaut, und der die Früchte unserer Arbeit erntet, indem er die beschreibende Photochemie auf den Thron einer rationellen Wissenschaft erhebt.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Über die spektrale Helligkeitsverteilung und über das Purkinjesche Phänomen.

Von Karl Schaum.

(Mit 3 Figuren.)

Durch Multiplikation der Ordinatenwerte der Energiekurve einer Lichtquelle mit den spektralen Helligkeitsfaktoren erhält man bekanntlich die Helligkeitskurve für das Spektrum des betreffenden Strahlers und kann durch planimetrische Ausmessung und Vergleichung mit der Helligkeitsfläche einer Normallampe die Gesamthelligkeit der Lichtquelle finden. So hat z. B. H. Eisler[1]) Verhältniszahlen für die Helligkeit des schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen durch Kombination der nach der Wienschen Formel berechneten Energiewerte und der von S. P. Langley[2]) gefundenen Helligkeitsfaktoren erhalten.[3])

Wenn wir die Helligkeitskurven für Spektren mit konstanter Energieverteilung auf Grund der A. Königschen Messungen[4]) konstruieren, so zeigen sich bekanntlich die Form der „isenergetischen Helligkeitskurven" und die Lage des Maximums abhängig von der Intensität der Energie. Die Tabelle 1 gibt die von A. König berechneten resp. aus seinen Zahlen folgenden isenergetischen Faktoren für verschiedene Helligkeitsstufen; unter a) sind die Werte für $\lambda = 535\,\mu\mu$ gleich 1 gesetzt; unter b) habe ich sie auf das Helligkeitsmaximum als Einheit bezogen.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 188.

2) Sill. Journ. 1886. 359.

3) Neuerdings ist es D. A. Goldhammer gelungen, die Farbenempfindlichkeit des Auges und die spektrale Helligkeitsverteilung glühender Körper analytisch darzustellen. D. A. 16. 621. 1905.

4) Beiträge zur Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane. Festschrift für Hermann von Helmholtz. Hamburg (L. Voss) 1891. 311.

Tabelle 1.

	a)					b)				
Helligkeitsstufe λ ($\mu\mu$)	*S* (Reizschwelle)	*A*	*B*	*D*	*H*	λ ($\mu\mu$)	*S*	*A*	*D*	*H*
670	0,00027	0,0005	0,0026	0,017	0,066	670	0,00018	0,00034	0,016	0,057
650	0,00075	0,0015	0,0081	0,058	0,27	650	0,00051	0,0010	0,056	0,24
625	0,0063	0,0093	0,03	0,18	0,62	625	0,0043	0,0064	0,17	0,54
605	0,019	0,034	0,06	0,29	0,92	605	0,013	0,023	0,28	0,80
590	0,057	0,087	0,12	0,43	1,02	590	0,039	0,060	0,41	0,89
575	0,17	0,21	0,26	0,51	1,04	575	0,12	0,14	0,49	0,90
555	0,51	0,55	0,62	0,77	1,15	555	0,35	0,38	0,74	1
535	1	1	1	1	1	535	0,68	0,69	0,96	0,87
520	1,33	1,32	1,24	0,995	0,77	530	—	—	1	—
505	1,47	1,43	1,29	0,89	0,46	520	0,91	0,90	0,96	0,67
490	1,20	1,04	0,88	0,55	0,27	509	—	1	—	—
470	0,74	0,69	0,55	0,36	—	505	1	0,98	0,86	0,40
450	0,36	0,32	0,28	0,15	—	490	0,82	0,71	0,53	0,24
430	0,079	0,089	0,10	0,063	—	470	0,50	0,47	0,35	—
						450	0,25	0,22	0,14	—
						430	0,054	0,061	0,061	—

Zur näheren Charakterisierung der Helligkeitsstufen mögen folgende Angaben dienen. Als Einheit der Beleuchtungsstärke diente bei A. Königs spektrophotometrischen Vergleichungen die von einer W. von Siemensschen Platinlampe auf einer mit Magnesiumoxyd überzogenen Fläche im Abstand von 1 m hervorgerufene Helligkeit; da die Siemenseinheit gleich 0,1 Violle, und 1 Violle gleich 22,8 Hefnerkerzen, so folgen für das Spektralgebiet $\lambda = 535\ \mu\mu$ in den einzelnen Stufen ungefähr die nachstehend verzeichneten Helligkeiten:

Helligkeitsstufe	Siemenseinheiten	Hefnereinheiten
S (Reizschwelle) . .	0,00024	0,00055
A	0,00225	0,00518
B	0,0360	0,0828
D	2,30	5,29
H	590,4	1358

Die graphische Darstellung der Zahlen in Tabelle 1, a) ergibt das Bild der Fig. 1 (Seite 277); im Interesse der Übersichtlichkeit sind die Kurven nicht durch einen Punkt gelegt, sondern etwas auseinander gerückt. (Eine Kurve gleichwertiger Energiemengen siehe in Fig. 2.)

Mit steigender Intensität verschiebt sich also das Helligkeitsmaximum nach Rot unter gleichzeitiger Formänderung der Kurve. Zur Berechnung von Helligkeitswerten aus der Energiekurve müssen die Faktoren der entsprechenden Stufe herangezogen werden. Die von H. Eisler verwendeten Zahlen S. P. Langleys

λ ($\mu\mu$)	750	650	600	580	530	470	400
$\mathfrak{H}_\lambda$	0,00001	0,012	0,14	0,28	1	0,62	0,016

entsprechen etwa der Helligkeitsstufe *B* bei A. König, können also nur bei niederen Temperaturen brauchbare Resultate liefern. Zur Ermittelung der Helligkeiten bei hohen Energieintensitäten sind jene Zahlen nicht geeignet; noch weniger darf man, wie auch H. Eisler[1]) mit Recht betont, die von A. König oder A. Pflüger[2]) bestimmten, für die Reizschwelle geltenden Werte heranziehen, was F. Jablonski[3]) vorschlug; aber auch die von E. Rasch[4]) nach Königs Versuchen berechneten Faktoren, die ich[5]) in einer früheren Mitteilung empfohlen

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 443.
2) D. A. **9.** 185. 1902.
3) Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 374.
4) D. A. **14.** 193. 1904.
5) Diese Zeitschr. **II.** 389. 1904.

habe, können, wie ich bei Durchsicht der mir früher nicht zugänglichen Königschen Arbeit finde, nicht genügen; sie liefern bei graphischer Darstellung einer Kurve etwa von der Form A, aber mit nach Rot verschobenem Maximum.

Die von H. Eisler ermittelten Verhältniszahlen der Helligkeiten eines schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen waren von F. Jablonski[1]) und von mir[2]) als im großen und ganzen mit den Forderungen der E. Raschschen Helligkeitsformel[3])

$$I = I_0 e^{k\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}$$

in Übereinstimmung gefunden worden. Wir hatten aber den von E. Rasch für blankes Platin ermittelten Wert der Konstanten $k = 25000$ in die Rechnung eingeführt, während nach E. Rasch für den schwarzen Körper $k = 26700$ ist. Auf Grund dieser Zahl stellen sich die Verhältnisse folgendermaßen:

Helligkeit von 1 mm² des schwarzen Körpers in H.K.

T (abs.)	nach H. Eisler	mit $k = 25000$	mit $k = 26700$
800	$1{,}94 \cdot 10^{-9}$	$4{,}08 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$
1000	$1{,}94 \cdot 10^{-6}$	$2{,}07 \cdot 10^{-6}$	$0{,}96 \cdot 10^{-6}$
1500	$6{,}40 \cdot 10^{-3}$	$8{,}40 \cdot 10^{-3}$	$7{,}23 \cdot 10^{-3}$
2000	$4{,}04 \cdot 10^{-1}$	$5{,}35 \cdot 10^{-1}$	$6{,}27 \cdot 10^{-1}$
3000	32,0	33,8	54
4000	303	275	505
6000	2950	2180	4710

Setzt man die exterrestrische Beleuchtungsstärke der Sonne nach Ejnar Hertzsprung[4]) zu 150000 Lux, so folgt für die Helligkeit von 1 mm² Sonnenoberfläche der Wert ca. 2200 H.K., was in Übereinstimmung mit sonstigen Ermittelungen auf eine effektive Sonnentemperatur zwischen 5000° und 6000° abs. deuten würde. Aus den mit $k = 26700$ berechneten Lichtäquivalenten würde sich aber beim Vergleich mit dem Lichtäquivalent der Sonnenstrahlung keine befriedigende Temperaturbestimmung ergeben. Bei Berücksichtigung der Absorptionsverhältnisse in der Sonnenatmosphäre erhält man nach Ejnar Hertzsprung eine wahre Temperatur der inneren Oberfläche von 10000° abs. Die

1) l. c.
2) Diese Zeitschr. II. 389. 1904.
3) l. c.
4) Diese Zeitschr. III. 173. 1905.

Frage, ob man die Sonne überhaupt als schwarzen Körper behandeln darf, hängt mit den Erwägungen zusammen, welche festen (oder flüssigen) Stoffe die Photosphärenwolken bilden. Der am schwersten zu verdampfende elementare Stoff, die Kohle, kommt wohl nicht in Betracht, da ihr Siedepunkt unter Atmosphärendruck bei ca. 4200^0 abs. liegt. E. Baur[1]) vermutet, daß höhersiedende Lösungen der Kohle mit anderen Stoffen vorliegen; man könnte auch an die bei solch hohen Temperaturen sehr beständigen endothermen Verbindungen vom Karbidtypus denken, die sehr schwer flüchtig sind (z. B. Karborund). Ejnar Hertzsprung hat die Frage berührt, ob die innere Oberfläche der Sonne nicht vielleicht als „grau" anzusehen ist;[2]) dann würde die wahre Sonnentemperatur noch höher liegen. — Die Ungleichheit der Form und Lage der Helligkeitskurven bei verschiedenen Intensitäten ist bekanntlich die Ursache des sog. Purkinjeschen Phänomens: gehen wir von zwei gleich hellen verschiedenfarbigen Lichtern aus, z. B. von den Spektralgebieten λ_1 und λ_2 in Stufe D (Fig. 1) und schwächen wir die absolute Intensität beider in gleichem Maße, indem wir etwa zur Stufe A übergehen, so erscheint das kurzwellige Licht heller als das langwellige; das umgekehrte ist der Fall, wenn wir die absoluten Intensitäten gleichmäßig erhöhen, also z. B. nach der Stufe H fortschreiten.

1) Chemische Kosmographie, München (R. Oldenbourg) 1903. 27.

2) Das Studium „grauer" Stoffe, für die alle nur von der Form der Isothermen abhängigen Strahlungsgleichungen des schwarzen Körpers gelten, wäre von großem Interesse. F. Kurlbaum und Günther Schulze (Verh. Deutsch. Phys. Ges. 5. 428. 1903) haben folgendermaßen untersucht, ob ein Körper „grau" ist, oder nicht. Auf den Spalt eines Spektrometers wird das Bild eines horizontalen glühenden Fadens aus der zu prüfenden Substanz und gleichzeitig dasjenige eines direkt hinter dem Faden befindlichen glühenden schwarzen Körpers geworfen. Durch Temperaturänderung des letzteren wird die Intensität eines bestimmten Spektralteiles von der Wellenlänge λ in beiden Spektren gleich gemacht; dann gibt die thermoelektrisch gemessene Temperatur des schwarzen Körpers die „schwarze Temperatur" des Fadens für die betreffende Intensität von λ. Die Bestimmung dieser „schwarzen Temperatur" war die Hauptabsicht bei den Messungen der genannten Autoren. Erschien nun das Spektrum des Fadens rechts und links von λ dunkeler als das schwarze Spektrum, an einer entfernten Stelle aber wieder heller, so hat der Körper für λ ein selektives Emissionsvermögen, ist also nicht grau. — Am einfachsten würde man wohl auf folgendem Wege erkennen, ob ein Stoff „grau" ist. Man bringt den Probefaden und den schwarzen Körper auf gleiche Temperatur und schwächt die Strahlung des letzteren durch einen rotierenden Sektor, bis im Spektrum für eine bestimmte Wellenlänge Gleichheit der Intensität erreicht ist; bei grauen Stoffen muß sie dann auch in allen anderen Spektralgebieten eingetreten sein.

An diese bekannte Tatsache möchte ich einige Betrachtungen anknüpfen, deren Neuheit bezw. Richtigkeit ich mangels genügender Kenntnis der physiologisch-optischen Literatur nicht beurteilen kann.

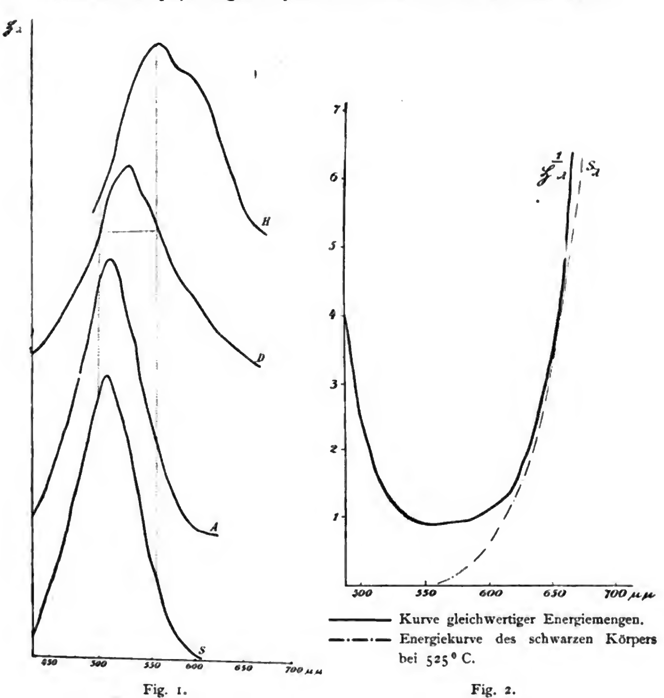


Fig. 1.

Fig. 2.

In der fovea centralis sowie in dem stäbchenfreien Bezirk der macula lutea fehlt das Purkinjephänomen;[1]) d. h. es wird für die farbentüchtigen Zapfen die Lage des Maximums für alle Helligkeitsstufen die nämliche und wahrscheinlich auch die Form der Kurve ungeändert bleiben, also $\mathfrak{H}_\lambda = f(S_\lambda)$ für alle Wellenlängen dieselbe

1) Siehe z. B. J. von Kries in W. Nagels Handb. d. Physiologie 1904. 182.

Funktion sein. Man darf annehmen, daß die Helligkeitskurve für die Zapfen ziemlich identisch ist mit der für hohe Intensitäten, also mit der von A. König für die Stufe *H* erhaltenen Kurve.

Andererseits geben uns die bei der Reizschwelle gemessenen Werte die Helligkeitskurve für den farbenblinden Stäbchenapparat; auch ihre Form und Lage scheinen von der Intensität unabhängig zu sein. Es scheint mir naheliegend, die Kurven der zwischen diesen Extremen liegenden Stufen als durch Summation der entsprechenden Stäbchen- und Zapfenkurven entstanden anzusehen; bei

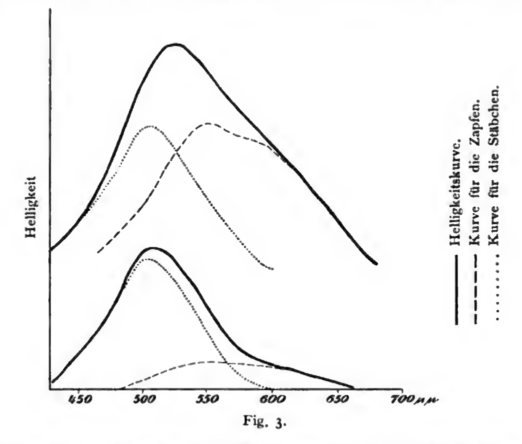


Fig. 3.

geringen Intensitäten wird die Helligkeitsverteilung vornehmlich durch die Stäbchen bedingt, bei höheren Intensitäten machen die Zapfen immer mehr ihren Einfluß geltend und ihre Empfindlichkeit wächst schneller, als die der Stäbchen. Die Verschiebung des Maximums nach Rot mit steigender Intensität ist auf diese Weise leicht zu erklären, wie Fig. 3 andeutet. Die Helligkeitskurven können infolge ihres zusammengesetzten Charakters Unregelmäßigkeiten (Minima etc.) zeigen; bei total Farbenblinden, die nur mit Stäbchen sehen, würden die Kurven dagegen ganz glatt verlaufen. Auf solche speziellen Fragen möchte ich aber bei der Unsicherheit der ganzen Sachlage nicht eingehen.

Daß die Kurve bei der Reizschwelle nicht etwa auch die Hellig-

keitskurve für die farbentüchtigen Zapfen darstellt, sondern daß diese vielmehr durch die Kurve der Stufe *H* repräsentiert wird, scheint mir auch aus folgendem hervorzugehen. Wenn man die Ordinatenwerte der Energiekurve des schwarzen Körpers von 525° C. (nach der Wienschen Formel berechnet) mit den Helligkeitsfaktoren *A* resp. *H* multipliziert, resultiert folgende Helligkeitsverteilung:

λ (μμ) . . .	670	650	625	605	590	575	555	535	520	505
A-Werte . .	0,51	0,76	1,8	3,1	4,1	5,1	**6,3**	3,2	1,8	0,67
H-Werte . .	68	**137**	124	84	48	25	10	3,2	1,0	0,22

Das Helligkeitsmaximum würde also bei ca. 555 μμ liegen, was der Erfahrung entspricht; der stärkste Reiz auf die farbentüchtigen Zapfen aber bei ca. 650 μμ; das ist ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment: bei 525° C. tritt die erste Farbenerscheinung an schwarzen Körpern auf; während dieselben von ca. 400° C. die eigenartige „Grauglut" zeigen, werden sie jetzt rotglühend, nicht etwa, wie man aus den *A*-Werten schließen könnte, grünglühend; im Spektrum erscheint ein mittleres Rot, während die übrigen Gebiete noch farblos sind; das Maximum der Helligkeit liegt aber tatsächlich im farblosen Gebiet. Zum Beleg seien in Tabelle 2 die Messungen A. Königs im Prismenspektrum eines Gasbrenners für Stufe *A* und *H* mitgeteilt; der schräge Druck in Stufe *A* entspricht den farblosen Spektralgebieten. Man erkennt, daß das Maximum der farbigen Wahrnehmung in beiden Stufen an der nämlichen Stelle liegt und in Stufe *H* mit dem Helligkeitsmaximum identisch ist, was mit der oben ausgesprochenen Vermutung übereinstimmt.

Tabelle 2.

λ (μμ)	Helligkeitsstufe *A*	Helligkeitsstufe *H*
670	0,00529	0,855
650	0,0114	2,381
625	0,0487	3,460
605	0,116	3,650
590	*0,233*	3,030
575	*0,501*	2,358
555	*0,812*	1,695
535	*1*	1
520	*0,919*	0,554
505	*0,634*	0,224
490	*0,334*	0,0994
470	*0,154*	—
450	*0,0466*	—
430	*0,00867*	—

Die Entwicklung des farbigen Spektrums läßt sich ganz anschaulich an der Hand der graphischen Darstellung der Fig. 2 übersehen. Die — Kurve stellt die „gleichwertigen Energiemengen", d. h. die reziproken Werte der Helligkeitsfaktoren $\mathfrak{H}_\lambda$ für die einzelnen Wellenlängen, die —·—·— Kurve die Energieverteilung im sichtbaren Spektrum des schwarzen Körpers von 525° C. dar. Die den Kurven zugrunde liegenden Zahlen sind nach A. König, resp. nach der Wienschen Gleichung folgende:

λ ($\mu\mu$)	670	650	625	605	590	575	555	535
$\frac{1}{\mathfrak{H}_\lambda}$	15,21	3,73	1,61	1,09	0,98	0,96	0,87	1
S_λ	7,51	3,73	1,47	0,67	0,35	0,18	0,067	0,024

Im Schnittpunkt der Koordinaten 650 und 3,73 berühren sich nach dem oben gesagten die beiden Kurven; man erkennt leicht, daß sich bei Steigerung der Temperatur infolge des Wachsens der Ordinaten der Energiekurve das Spektrum nach beiden Seiten ausbreiten muß, wie es von J. W. Draper,[1] W. von Bezold,[2] H. F. Weber[3] und F. Stenger[4] beobachtet worden ist.

Daß der Drapersche Satz, nach dem alle Substanzen bei der nämlichen Temperatur erglühen, nicht zutreffend sein kann, ist ohne weiteres ersichtlich; die Glühtemperatur hängt ganz und gar von dem Strahlungsvermögen der einzelnen Körper ab; auch die Glühfarbe kann infolge selektiver Emission variieren; wie die Fig. 2 zeigt, ist es zwar nicht wahrscheinlich, aber doch nicht absolut unmöglich, daß ein Stoff von geeignetem selektiven Absorptionsvermögen zuerst gelb-, dann grünglühend oder desgl. wird. Bei dem von A. König verwendeten Gasbrenner lag die erste farbige Emission bei ca. 605 $\mu\mu$; das steht mit der Form der Energiekurve für ca. 1700° C. und möglicherweise mit dem von F. Kurlbaum[5] beobachteten abnorm niedrigen Strahlungsvermögen der feinen Kohlepartikelchen leuchtender Flammen für rotes Licht im Zusammenhang.

1) Amer. J. (2) **4.** 388. 1847; Phil. Mag. (3) **30.** 345. 1847.
2) W. A. **21.** 175. 1884.
3) W. A. **31.** 256. 1887.
4) W. A. **32.** 271. 1887.
5) Phys. Z. **3.** 332. 1902.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 30. August 1905.)

Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn M. P. Rudzki.

Von E. Pringsheim.

In Band III, Heft 6, S. 217 dieser Zeitschrift weist Herr M. P. Rudzki auf eine Lücke hin, welche er in meinem Beweise des Kirchhoffschen Satzes gefunden zu haben glaubt.

Es handelt sich dabei um einen einfachen rein mathematischen Schluß, den Herr Rudzki infolge eines Mißverständnisses für unberechtigt hält.

Wir haben die Gleichungen:

$$\int_0^\infty A_\lambda e_\lambda \, d\lambda = \int_0^\infty A_\lambda e_{1\lambda} \, d\lambda = \ldots . = \int_0^\infty A_\lambda e_{n\lambda} \, d\lambda, \qquad \text{(I)}$$

worin A_λ eine *ganz willkürliche* von den $e_\lambda, e_{1\lambda} \ldots . e_{n\lambda}$ unabhängige Funktion von λ ist. Daraus schließe ich, daß diesem System von Gleichungen (I) *allgemein* nur genügt werden kann, wenn

$$e_\lambda = e_{1\lambda} = \ldots . = e_{n\lambda} \qquad \text{(II)}$$

ist.

Herr Rudzki macht darauf aufmerksam, daß es eine ganze Anzahl von Werten der Funktionen A_λ und e_λ gibt, welche den Gleichungen I genügen, ohne doch die Gleichungen II zu befriedigen. Das ist ebenso richtig wie selbstverständlich, beweist aber nichts gegen den von mir gezogenen Schluß. Denn die Gleichungen I sollen nicht nur für eine noch so große Anzahl *ausgewählter* Werte von A_λ, sondern für *alle beliebigen* Formen dieser Funktion gelten, und das ist nur möglich, wenn die Beziehung II erfüllt ist.

Meine Herleitung geht ja gerade von der durch die Erfahrung gestützten Annahme aus, daß sich Körper von ganz beliebigen Absorptionseigenschaften, daher ganz beliebiger Form der Funktion A_λ herstellen lassen.

(Eingegangen am 26. September 1905.)

Die Theorie photographischer Prozesse.

1. Teil.

Über die chemische Dynamik der Entwicklung.

Von S. E. Sheppard, B. Sc., und C. E. K. Mees, B. Sc.

(Aus den „Proceedings of the Royal Society" **74.** 447—473. 1904 übersetzt von E. Ellenberger, Marburg a. L.)

Geschichtliches und Einleitung. Die folgende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, physiko-chemische Methoden auf das Studium der photographischen Entwicklung anzuwenden. Obgleich das Problem, wie Ostwald betont hat, in das Gebiet der chemischen Dynamik fällt, liegen nur wenige systematische Arbeiten unter diesem Gesichtspunkte vor. Die immer mehr zunehmende Benutzung von Bromsilber-Gelatineplatten in Verbindung mit Strahlungserscheinungen machen eine genauere Kenntnis der Gesetze, die die Entwicklung und Exposition umfassen, sehr wünschenswert, und die Wichtigkeit der photographischen Industrie bedarf keiner weiteren Erörterung. Die folgende kurze geschichtliche Einleitung ist zur Zusammenfassung der bis jetzt gemachten Fortschritte und der gebräuchlichen Terminologie notwendig.

Im Jahre 1878 hat Sir W. Abney[1]) gezeigt, daß das bei der Entwicklung entstehende schwarze Reduktionsprodukt metallisches Silber ist. Er führte die Messung der Transparenz des Niederschlags mit Hilfe eines Photometers ein und schlug als Beziehung zwischen der Masse des reduzierten Silbers und der Transparenz eine Form des Fehlergesetzes vor. Im Jahre 1890 stellten die Herren F. Hurter und V. C. Driffield[2]) eine systematische Übersicht über Exposition und Entwicklung zusammen, in der sie eine neue Terminologie einführten und verschiedene sehr wichtige Begriffe und Resultate hervorhoben. Diese wurden im Jahre 1898 in einer zweiten Abhandlung, die sich eingehend mit der Entwicklung[3]) beschäftigt, erweitert. Sie sprachen die Ansicht aus, daß das gewöhnliche Exponentialgesetz[4]) für die Lichtabsorption in homogenen Medien für das photographische Bild Gültigkeit habe, und belegten diese Ansicht experimentell. Sie gaben folgende Terminologie, die allgemein angenommen worden ist:

$$\text{Transparenz} \quad . \quad . \quad T = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{Durchgelassene}}{\text{Einfallende}}\ \text{Intensität},$$

$$\text{Opazität} \quad . \quad . \quad . \quad O = \frac{I_0}{I} = \frac{1}{T},$$

$$\text{Dichte} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad D = -\log_e T = \log_e O.$$

1) Phil. Mag. **1878**; desgl. E. B. 10. Aufl. Art. Photography.

2) J. S. C. J. **1890**.

3) P. J. **1898**. — Jahrb. **1899**.

4) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **95—100**.

Bequemlichkeitshalber nimmt man die Dichte gewöhnlich gleich $-\log_{10} T$; sie ist nach Hurter und Driffield der Masse Silber auf der Flächeneinheit direkt proportional.[1])

Wir werden uns in der vorliegenden Arbeit auf ihre Arbeit über Exposition und Entwicklung beziehen. Viele von ihren Schlußfolgerungen sind besonders durch einzelne Versuche widerlegt[2]) worden. Nichtsdestoweniger ist ihre Methode der Sensitometrie für Handelszwecke in England namentlich angenommen worden. Eder[1]) hat sie indessen im Laufe seiner wichtigen Untersuchungen über Sensitometrie angegriffen.[3])

Die Verfasser haben die Frage nach der Sensitometrie an anderer Stelle erörtert, und zwar mit dem Ergebnis, daß sie im allgemeinen die Resultate von Hurter und Driffield bestätigten.

Anwendungen der Lehren der physikalischen Chemie auf photographische Erscheinungen finden sich in dem nur kurze Zeit erschienenen „Archiv für wissenschaftliche Photographie"[4]) und besonders in Abeggs Silberkeimtheorie der Exposition und Entwicklung. Darauf kommen wir später zurück.

Alle Entwickler sind, chemisch gesprochen, Reduktionsmittel; aber der Satz ist nicht umkehrbar. In Verbindung damit hat G. Bredig[5]) die Wichtigkeit des „Reduktionspotentials"[6]) hervorgehoben, als einer Funktion des Entwicklers. Da indessen zwischen dem „Potential" und der „Reaktionsgeschwindigkeit"[7]) keine strenge Proportionalität herrscht, so hat man andere Begriffe nötig, wenn die „Wirksamkeit" eines Entwicklers gemessen werden soll. Die Beziehung kann, wie hervorgehoben worden ist, analog betrachtet werden, wie das Ohmsche Gesetz, Geschwindigkeit $= \frac{\text{Potential}}{\text{Widerstand}}$,[8]) und dieser „Widerstand" ist bei chemischen Reaktionen ein schwer zu definierender oder zu messender Ausdruck.

Die Chemie organischer Entwickler haben die Herren Lumière und Andresen[9]) eingehend studiert, denen wir die folgende Regel verdanken: Alle organischen Entwickler sind substituierte aromatische Derivate, die zwei in Ortho- oder Parastellung befindliche Hydroxyl- oder Amidogruppen enthalten; Metaderivate wirken nicht als Entwickler.

1) Vergl. J. M. Eder, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. — R. Luther empfiehlt (Zeitschr. f. phys. Chem. 1900 [Ref.]) den Ausdruck „Extinktion" an Stelle von „Dichte", da dies die gleiche Quantität wie der „Extinktionskoeffizient" bezeichnet, den Vierordt in die Absorptionstheorie eingeführt hat.

2) Betreffs eines Literaturnachweises dieser Kontroverse vergl. C. E. K. Mees und S. E. Sheppard, „Apparate für Sensitometrie", P. J. **44.** 222. 1904 u. diese Zeitschr. **2.** 333. 1904 und „Über die Sensitometrie", P. J. **44.** 281. 1904 u. diese Zeitschr. **3.** 97. 1905.

3) l. c. oder Sitzungsber. d. Wiener Akad. **113.** sect. A. 1899.

4) Arch. f. wiss. Phot. **1899—1900.**

5) Eders Jahrb. **1895.**

6) W. D. Bancroft und B. Neumann, siehe Zeitschr. phys. Chem. **10.** 387. — W. Nernst, Theor. Chemie. 4. Aufl. S. 710.

7) W. Ostwald, Lehrb. der Allg. Chemie. 2. Bd. 2. Tl. 2. Aufl.

8) W. Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 656.

9) Phot. Bull. **1895** u. f. — Jahrbuch **1899.** 140.

Andresen[1]) hat die Analogie zwischen diesen Körpern und den einfachen anorganischen Verbindungen, dem Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, dem Hydrazin, N_2H_4, und dem Hydroxylamin, NH_2OH, hervorgehoben, die alle die Fähigkeit zeigen, als Entwickler zu wirken.[2]) Möglicherweise wirft die quantitative Untersuchung der Entwicklung ein Licht auf die Affinitäten einer großen Gruppe von organischen Verbindungen.

Mit Rücksicht auf die Komplikationen, die bei Benutzung organischer Entwickler auftreten, wurde die Reaktion zunächst mit Eisensalzen studiert. Es gelangten von diesen das Eisenoxalat, Eisencitrat und das Fluorid zur Anwendung. Diese können leicht analytisch bestimmt werden und störende Nebenreaktionen können in irgend erheblichem Masse nicht eintreten. Die Methoden und Schlüsse, zu denen man bei diesen Untersuchungen gelangt ist, können dann auf das Studium anderer Entwickler angewendet werden.

Apparate und Methode der Untersuchung. Der von den Autoren und von anderen Forschern für die Untersuchung der Sensitometrie und Entwicklung verwendete Apparat ist an anderer Stelle[3]) sehr eingehend beschrieben worden, so daß wir uns hier mit einer kurzen Beschreibung und einem Hinweis auf die Fehlerquellen begnügen können.

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Messung der Dichte studiert.

Der Betrag des einwirkenden Lichts wurde mit Hilfe eines besonderen Sensitometers gemessen.

1. Das Sensitometer zeichnete mit Hilfe eines genau kalibrierten Sektorenrades eine bekannte Reihe von Expositionen auf die Platte. Als Quelle diente ein Acetylenbrenner,[4]) bei dem das Gas unter konstantem Druck stand.

2. Es wurde ein besonderer Thermostat mit einer Temperaturkonstanz auf 0,1° C. benutzt, so daß alle sich vollziehenden chemischen Reaktionen unter konstanten Bedingungen vor sich gingen.

3. Das Absorptionsphotometer war ein Hüfnersches Spektrophotometer.[5]) Die Silberausscheidung zeigte keine spektrale Absorption, doch wurden die Messungen im hellen Grün, der Gegend des Maximums der Helligkeit in der sichtbaren Kurve[6]) gemacht. Das Instrument verwendet zum Polarisieren des Lichts, also zum Verdunkeln des Vergleichsfeldes, zwei Nicols. Wenn ϑ der Drehungswinkel des Analysators ist, so ist die Transparenz $T = \frac{I}{I_0} = \cos^2 \vartheta$ und die Dichte D ist (nach Hurter und Driffield) gleich $-\log_{10} \cos^2 \vartheta$. Die Schätzung des

1) Phot. Corr. **1899.** 212. — Jahrbuch **1899.** 140.

2) Le Roy, Bull. Soc. Franc. Phot. **1894.** 23. — Andresen, Phot. Corr. **36.** 260. 1899.

3) Apparate zu sensitometrischen Untersuchungen, P. J. **44.** 1904; deutsch: diese Zeitschr. **2.** 303. 1904.

4) l. c.

5) l. c. und Zeitschr. f. phys. Chem. **3.**

6) Ferner liegt die Gegend der größten Empfindlichkeit für geringe Differenzen in der Intensität, die größte Unterschiedsempfindlichkeit, nach A. Pflüger zwischen λ 495 und λ 525. D. A. (IV) **9.** 207.

wahrscheinlichen Fehlers für eine einzelne Dichtebestimmung — die Zerstreuung — ergab folgendes Resultat: Der mittlere wahrscheinliche Fehler von 3,0—0,100 war annähernd konstant gleich 0,007.[1]) Da von 3,000—0,100 sechs Ablesungen gemacht wurden, so sind die Zahlen auf drei Einheiten in der dritten Dezimale richtig

Demnächst ist zu untersuchen, inwiefern D die Masse des Silbers auf der Flächeneinheit darstellt. Nimmt man an, daß das Bild dem Absorptionsgesetz gehorcht, so nimmt man auf das diffus zerstreute Licht keine Rücksicht.[2]) So lange, als alle Dichten in derselben Entfernung gemessen werden, ist der Verlust durch zerstreutes Licht wahrscheinlich der zerstreuenden Oberfläche, d. h. der Dichte proportional. In diesem Falle beeinflußt das Resultat die Form der Kurve nicht, da $D = \varphi(T) = \varphi^1$ (Masse des Silbers) ist, sondern nur die Neigung, d. h. die Photometerkonstante. Aber der hierdurch verursachte Fehler ist beim Hüfnerschen Instrument für Negative unendlich klein. Wenn man zur Vermeidung von Lichtverlusten durch das Absorptionsgefäß besondere Vorsichtsmaßregeln ergreift und die Einstellung so vornimmt, daß sich die Nullstellung nicht ändert, so findet man auch bei einer Veränderung der Entfernung der Lichtquelle keine andere Dichte. Wenn man ferner ein zerstreuendes Medium, etwa ein Milchglas, dazwischen setzt, so ändern sich die Dichteablesungen nur innerhalb der Grenzen des wahrscheinlichen Fehlers. Wenn man das andererseits bei einer nicht entwickelten Platte tut, so erhält man ganz verschiedene Ablesungen. Mißt man in hohem Maße zerstreuende Medien, wie Halogensilberemulsionen, *so muß man eine stark zerstreuende Lichtquelle benutzen und ebenso nur einen schmalen Streifen von dem Bündel der durchgelassenen Strahlen verwenden.* Das kann man mit Hilfe der in unserer früheren Abhandlung beschriebenen Vorrichtung erreichen.

Die photometrische Konstante. Wie schon oben festgestellt wurde, haben Hurter und Driffield gezeigt, daß der Betrag an Silber auf der Flächeneinheit der Dichte $D = -\log T$ direkt proportional ist, wo T die photometrische Transparenz ist. Das wurde für Dichten von 0,525—2,0 gefunden, wobei der mittlere Wert von $P = 0{,}0121$ war. P ist die Masse Silber in 100 cm², entsprechend einer Dichte 1,0; sie ist seitdem als photometrische Konstante bezeichnet worden. Eine Neubestimmung im Jahre 1898 ergab $P = 0{,}0131$ für Eisenoxalat. Die photometrische Konstante variiert etwas mit dem Entwickler, besonders wenn sich organische Verunreinigungen im Niederschlag befinden. Auch Eder hat dieses Verhältnis für Dichten von 0,5—2,0 bestätigt; er erhielt für P (Eisenoxalat) den Wert 0,0103. Da dieses Verhältnis in der Theorie der Entwicklung und Sensitometrie von großer Wichtigkeit ist, so haben wir Neubestimmungen vorgenommen und dabei die Reihe der Dichten auf 3,5 ausgedehnt, da möglicherweise bei höheren Dichten

---

1) Vergl. F. Martens, Modifikation des Königschen Spektrophotometers, D. A. (IV) **12.** 1903. „So lange α_n nicht nahe bei 0° oder 90° liegt, ist p, der eben wahrnehmbare Unterschied in der Helligkeit der Vergleichsfelder, konstant."

2) W. Abney, Phil. Mag. **1875.** — C. Jones, P. J. **1898/99.** 99.

Unterschiede auftreten konnten. Die photometrische Konstante gestattet Silbermengen zu bestimmen, die weit unterhalb der analytischen Meßbarkeit liegen.

Hurter und Driffield entfernten, nach Vornahme der nötigen Dichtebestimmungen, die Schichten von der Platte und lösten das Silber in Salpetersäure; es wurde dann als Chlorsilber gefällt und gewogen. Eder verwandelte das Silber mit Hilfe von Bichromat und Salzsäure direkt in Chlorsilber.

Diese gravimetrischen Methoden sind wegen der geringen Quantitäten des vorhandenen Silbers etwas unvorteilhaft. Wenn man Platten mit kleiner Oberfläche benutzt, so kann der schließliche analytische Fehler bei so kleinen Quantitäten Chlorsilber die Resultate erheblich beeinflussen, während bei größeren Platten die Unregelmäßigkeit in der entwickelten Dichte, die in erster Linie durch das Gießen entsteht, Fehler verursacht, die sich nur teilweise dadurch kompensieren lassen, daß man auf der ganzen Platte viele Ablesungen macht. Überdies wäre es wohl vorzuziehen, das Silber als Bromsilber zu fällen, sowohl wegen seiner geringeren Löslichkeit, als auch wegen des größeren Gewichts des erhaltenen Niederschlags.

Zur Kontrolle der im folgenden benutzten volumetrischen Methode wurde eine vorläufige gravimetrische Bestimmung ausgeführt. Die Dichten lagen zwischen 2,4 und 3,25 und der erhaltene Wert für P war 0,01035.

Die verwendete volumetrische Methode war die Volhardsche[1]) mit Rhodanat; sie wurde öfters durch Fällung mit Bromkalium kontrolliert. Die Normalsilberlösung, $^1/_{100}n$ $AgNO_3$, war durch Auflösen von 1,6997 g reinem $AgNO_3$ in Wasser mit einem Überschuß von Salpetersäure und Auffüllen auf 1 l bei 15° C. hergestellt worden. Sie wurde durch Analysen kontrolliert; zwei untereinander übereinstimmende Bestimmungen ergaben den Faktor 1,001. Die $^1/_{100}n$ Rhodanammoniumlösung hatte den Faktor 1,017.

Einzelheiten der Bestimmungen auf Platten. Es wurden aus einer Entfernung von 2—3 m halbe und ganze Platten belichtet, sorgfältig entwickelt, fixiert und gewaschen. Zum Entfernen aller löslichen Salze ist sehr sorgfältiges Waschen notwendig. Sie wurden bei der Normaltemperatur getrocknet. Die Dichte wurde an 20—30 Stellen[2]) bestimmt und der Flächeninhalt gemessen; nach der Loslösung der Schicht durch verdünnte Flußsäure wurde in häufig gewechseltem Wasser unter wiederholtem Abpressen zwischen Filtrierpapier gewaschen, um alle möglicherweise vorhandenen Salze[3]) zu entfernen. Die Schicht wurde dann in einem geringen Überschuß von Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) gelöst und darauf wurde die Gelatine durch Erwärmen vollständig zerstört, da sie andernfalls bei der nun folgenden Titration durch Bildung einer kolloïdalen Lösung der Niederschlags und durch Verhindern des Zu-

1) Vergl. Mohrs Titriermethoden.

2) Das ist nötig, da Änderungen in der entwickelten Dichte bis zu 10 % vorkamen, die hauptsächlich durch Gießfehler entstehen.

3) cf. Lumière und Seyewetz, Über das Zurückbleiben von Thiosulfat. Ref. P. J. 1902.

sammenballens[1]) Störungen verursacht. Die Lösung wurde bei 15° C. auf 25 ccm aufgefüllt und unter Benutzung von 2 ccm einer 10%igen Eisenammoniumalaunlösung als Indikator mit $^1/_{100}n$ KCNS titriert.

Die folgenden Reihen mögen als Beispiele dienen. Es wurden in dieser Weise vier Reihen von Messungen ausgeführt, und zwar bei Dichten von 0,50—3,5; die Kurven zeigen, daß keinerlei Gang der Werte erkennbar ist.

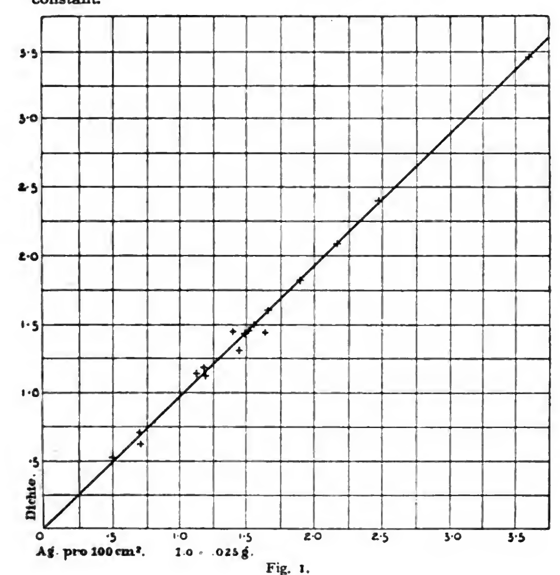


Fig. 1.

Reihe 4.

Platte	Oberfläche qcm	Dichte	Titer ccm	P
1	87,2	1,438	11,8	0,01033
3	86,7	2,392	18,7	0,01019
4	87,2	2,067	16,5	0,01032
5	87,2	1,809	14,95	0,01040
6	87,2	1,618	13,1	0,01022

1) Lobry de Bruyn, Ber. 35. 3079. 1902.

Die Mittelwerte von allen Reihen waren folgende:

I.	0,01035	gewichtsanalytisch,
II.	0,01012	titrimetrisch,
III.	0,01037	"
IV.	0,01029	"
V.	0,01040	"
Gesamtmittel .	0,01031 = P	für die verwendeten Platten,

Wrattenplatten, gewöhnliche Emulsion und Eisenoxalat. Kurve I zeigt das direkt proportionale Verhältnis zwischen der Dichte $D = \log_{10} O$ und der Masse des Silbers auf 100 cm². Der Mittelwert weicht beträchtlich von dem von Hurter und Driffield gefundenen ab; das mag aber zunächst an einem konstanten Fehler an ihrem Photometer liegen und dann an den verwendeten Platten, da es wahrscheinlich ist, daß die Herstellung der Halogensilberemulsion einen beträchtlichen Einfluß auf die „Deckkraft" des in der Folge niedergeschlagenen Silbers ausübt. Diese „Deckkraft" ist natürlich die Masse P oder die photometrische Konstante.

Der Umfang, bis zu welchem das Exponentionalgesetz für Gelatineemulsionen Gültigkeit hat, ist von großer praktischer Bedeutung, da es eine rasche und leichte Meßmethode für den Betrag der vorhandenen Substanz ergibt. Die folgenden Versuche zeigen seine Gültigkeit innerhalb gewisser Grenzen.

Tabelle, berechnet nach Hurter und Driffield.

Platte	AgBr pro 100 qcm	Dichte
1	0,016	0,240
2	0,031	0,520
3	0,062	1,000
4	0,124	2,900[1])

Die Verfasser haben das Silber in Bromsilber übergeführt und die Dichte in jedem Falle gemessen. Wenn man bedenkt, wie hoch die Zahlen sind, so sind die Resultate befriedigend.

Reihe 1.

Dichte des Silbers . . 2,023
Dichte vom AgBr . . 4,020 } P für AgBr = 0,0364.

Reihe 2.

Dichte des Silbers . . 1,009
Dichte vom AgBr . . 2,026 } P für AgBr = 0,0393.

Wenn man diese Zahlen mit denen Hurter und Driffields vergleicht, so ist es klar, daß die physikalische Beschaffenheit des Haloïds

1) Vermutlich ein „Zerstreuungsfehler".

einen ungeheuren Einfluß auf die Opazität hat. Wenn man die Wichtigkeit dieser Zahl für die Sensitometrie bedenkt, so scheint die Konstante P wohl einer Untersuchung in ihrer Abhängigkeit in der Emulsifikation wert zu sein.

Die Untersuchung zeigt, daß die Dichte als Maß der Menge des reduzierten Silbers angenommen werden kann.

Durch die Platten hervorgerufene Fehler. Ungleichmäßigkeit im Guß der Platten stellt eine bedeutende Fehlerquelle dar. Für diese Untersuchungen wurde die gewöhnliche Wrattenemulsion, besonders auf Patentglasplatten gegossen, mit verwendet, wobei die Ecken entfernt wurden. Wir sind Herrn Wratten für die Bereitwilligkeit und die Sorgfalt, mit der er diese für die Versuche nötigen Platten gegossen hat, zu Dank verpflichtet. Trotzdem ist, wie die folgenden Zahlen zeigen, der Fehler aus dieser Quelle beträchtlich. In ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, exponierte und entwickelte Platten gaben folgende Resultate:

	a	b	c
1	1,364	1,336	1,403
2	1,329	1,342	1,354
3	1,289	1,321	1,247
4	1,287	1,349	1,280
5	1,337	1,375	1,340
Mittel	1,3212	1,345	1,325
Größte Abweichung . .	3,2 %	2,2 %	6,0 %

Aus diesen und anderen Messungen wurde berechnet, daß aus diesem Grunde allein der wahrscheinliche Fehler bei einer einzelnen Dichte 1 % beträgt.[1]) Die Verfasser haben daher einen Apparat zum genaueren Gießen von Platten konstruiert.

Methode der Entwicklung und die Entwickler. Der Thermostat und die Plattenhalter sind bereits beschrieben worden. Vor der Entwicklung wurden die Platten 2—3 Minuten lang in einem Gefäß mit destilliertem Wasser im Thermostaten gewässert. Die Entwicklung wurde durch rasches Eintauchen der Platten in kaltes Wasser unterbrochen. Sie wurden dann gewaschen, in reinem Thiosulfat fixiert, wieder gewaschen, mit verdünnter Salzsäure gereinigt, gespült, mit Baumwolle abgewischt und bei gleichmäßiger Temperatur getrocknet.

Der zunächst benutzte Entwickler war Eisenoxalat. Eine physikalisch-chemische Untersuchung hatte gezeigt, daß darin das Eisen als komplexes Anion $Fe(C_2O_2)_2''$ vorhanden ist, welches in Gegenwart eines Überschusses von freien Oxalationen entsprechend dem Gleichgewicht

$$Fe(C_2O_2)_2'' \rightleftarrows FeC_2O_4 + C_2O_4''$$

beständig ist.

Wenn das Eisenoxalat in fester Form vorhanden ist, ist die Kon-

1) Apparate zu sensitometrischen Messungen. P. J. **44.** 1904; deutsch: diese Zeitschr. **2.** 303. 1904.

stante für das obige Gleichgewicht bei 20° C. 0,8. Die benutzten Normallösungen bestanden aus:

A) $FeSO_4$ . . . 278 g im Liter, molekular,
B) $K_2C_2O_4$ . . 184 „ „ „ „

Sie wurden durch Titration mit *n* $KMnO_4$ kontrolliert.

Der Entwickler wurde immer schwach mit Schwefelsäure angesäuert.

Die Geschwindigkeit der Entwicklung. Sie wurde durch Bestimmung der Zunahme der Dichte, d. h. der Silbermasse, mit der Reaktionszeit bestimmt, in vollkommener Analogie zu anderen kinetischen Untersuchungen. Folgende Tatsachen wurden experimentell festgestellt:

1. Die Menge des niedergeschlagenen Silbers nimmt anfangs sehr rasch zu, später etwas langsamer und strebt endlich einem Grenzwert zu.
2. Diese Grenze hängt nur von der Exposition ab.[1])
3. Die Geschwindigkeit hängt von der Konzentration des Reduktionsmittels ab.
4. Ein lösliches Bromid verringert die Geschwindigkeit, aber die Verlangsamung mit der Zeit ist nicht so ausgesprochen.

Die Temperatur war stets 20,0° C., wenn es nicht besonders anders angegeben ist.

Tabelle 1, für 1., 2. und 3.

Entwickler A) . . . . . 5 ccm $FeSO_4$, m/1. Exposition 10 C.M.S.
45 „ $K_2C_2O_4$, m/1.
„ B) . . . . . 2 „ $FeSO_4$, m/1. Exposition 20 C.M.S.
48 „ $K_2C_2O_4$, m/1.

Tabelle 1.

A Zeit	A Dichte	B Zeit	B Dichte
5,0 Min.	1,052	5,0 Min.	0,628
10,0 „	1,230	10,0 „	0,987
20,0 „	1,296	15,0 „	1,323
45,0 „	1,444	20,0 „	1,376
90,0 „	1,591	30,0 „	1,528
120,0 „	1,623	90,0 „	2,429

und zur Bestätigung von 1., 2. und 4.

Entwickler 4,0 ccm $FeSO_4$, m/1,
40,0 „ $K_2C_2O_4$ m/1,
1,0 „ KBr m/10
auf 50,0 „ mit Wasser.

1) Anscheinende Ausnahmen von diesem Gesetz sollen in einer späteren Arbeit erörtert werden.

Tabelle 2.

$D_6 = 50$ C.M.S.		$D_9 = 10$ C.M.S.	
Zeit	Dichte	Zeit	Dichte
5,0 Min.	0,256	10,0 Min.	0,522
11,0 „	0,759	15,0 „	0,741
15,0 „	1,001	20,0 „	0,838
20,5 „	1,375	30,0 „	0,939
25,0 „	1,435	40,0 „	1,050
31,0 „	1,541	50,0 „	1,185
40,0 „	1,847	60,0 „	1,212
50,0 „	2,119	75,0 „	1,360
60,0 „	2,148	90,0 „	1,409
70,0 „	2,333	105,0 „	1,574
90,0 „	2,398	135,0 „	1,641
120,0 „	2,398	2 Stdn.	1,641

Diese Tatsachen stehen in Übereinstimmung mit Hurter und Driffields Befund, daß die Entwicklung einer Grenze zustrebt, die von der Exposition abhängt. Sie glaubten ihre Resultate durch die Formel $D = D_\infty (1 - a^t)$ [1]) darstellen zu können, wo D die Dichte bei der Zeit t, D_∞ die schließliche Dichte und a eine Konstante ist. Sie gaben an, daß sie zu diesem Resultate gekommen wären, „ausgehend von dem Gedanken, daß die Zahl der vom Licht beeinflußten Silberbromidteilchen auf der vorderen Seite der Schicht am größten ist und von einer Schicht zur anderen in geometrischer Reihe abnimmt," und „daß der Entwickler die Partikelchen reduzierte, wenn er in die Schicht eindringt." Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, daß dieser Prozeß so regelmäßig verliefe, würde es, wie H. Luggin [2]) betont hat, zu Resultaten führen, die, wie weiter unten gezeigt wird, mit dem Gesetz der Konstanz der Dichteverhältnisse im Widerspruch stehen.

Eine experimentelle Prüfung des Gegenteils dieser Hypothese ist durch die Tatsache gegeben, daß sich eine von der Glasseite belichtete Platte normal entwickelt, obwohl in diesem Falle die Schicht, die die wenigsten reduzierten Teilchen enthält, vom Entwickler zuerst erreicht wird.

Tabelle 3.

Zeit	Dichte	K [3])
11,0 Min.	0,477	0,0210
15,0 „	0,612	0,0217
20,0 „	0,681	0,0193
33,0 „	0,897	0,0197
75,0 „	1,156	
120,0 „	1,156	

Die Masse-Zeitkurve ist ganz normal.

1) J. S. C. J. **1890.** Mai.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **23.** 622. 1897.
3) Betreffs der Bedeutung von K siehe weiter unten.

Eine andere Theorie der Entwicklungsgeschwindigkeit ist von R. Abegg[1]) vorgeschlagen worden; sie beruht auf seiner „Silberkeimtheorie" des latenten Bildes. Nach ihr ist die Entwicklungsgeschwindigkeit, d. h. die Anzahl der in der Zeiteinheit niedergeschlagenen Silberkeime proportional der Anzahl, die zu irgend einer Zeit vorhanden ist. Das kann man durch die Gleichung $v = \frac{dx}{dt} = k(a + b + x)$ ausdrücken, wo a und b eine konstante Anzahl von Keimen sind, die von der Exposition und der Reifung abhängen, und x diejenige Anzahl, welche durch die Entwicklung entsteht. Es ist klar, daß die Geschwindigkeit zunimmt, wenn x wächst, und daß eine ständige Beschleunigung eintreten sollte, bis die ganze Schicht durchentwickelt ist; in dieser nicht modifizierten Form steht der Ausdruck in offenbarem Widerspruch zu den bei der Entwicklung beobachteten Tatsachen.

Theorie der Entwicklung. Die Untersuchungen von Boguski,[2]) Noyes und Whitney,[3]) und besonders von Wilderman,[4]) E. Bruner und Nernst[5]) haben zu einem besseren Verständnis der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen geführt, unter die die Entwicklung von Bromsilber natürlich fällt. Wenn sich ein fester Stoff auflöst, so ist das Verhältnis der Auflösung proportional seiner Oberfläche und der Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der Konzentration im gegebenen Augenblick. An der Grenze zwischen den Phasen ist Sättigung vorhanden, so daß die Auflösungsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt. Wenn eine chemische Reaktion stattfindet, so wird, wie Nernst annimmt, in den meisten Fällen das Gleichgewicht in der Reaktionsschicht mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit erreicht im Vergleich zum Diffusionsprozeß. Wenn die Länge des Diffusionswegs und die Diffusionskonstanten bekannt sind, so läßt sich in manchen Fällen die Geschwindigkeit in absolutem Maß berechnen.

Nun ist die chemische Gleichung für die Entwicklung mit Eisenoxalat wahrscheinlich:

$$Ag^{\cdot} + Fe(C_2O_4)_2'' = Ag_{(met.)} + Fe(C_2O_4)_2',$$

d. h. ein Silberion wird in metallisches Silber verwandelt. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$\frac{dx}{dt} = KC_{Ag^{\cdot}} \cdot C_{FeOx''}.$$

$C_{Ag^{\cdot}}$ kann unter dem oben gegebenen Gesichtspunkt der momentanen Einstellung des Gleichgewichts als konstant angesehen werden, da Bromsilber in fester Form zugegen ist. Wenn wir eine Schicht von

1) Arch. f. wiss. Phot. **1.** 1899.

2) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie. 2. Aufl. 2. Bd. 2. Tl. Chem. Kinetik.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **23.**

4) Phil. Mag. **1902**; Zeitschr. f. phys. Chem. **30.** 341. 1899.

5) Zeitschr. f. phys. Chem. **47.** 56. 1904.

konstanter Dicke δ annehmen, in der die Diffusion stattfindet, dann wird in der Reaktionsschicht der Betrag $S\frac{\Delta}{\delta}(a - x)\,dt$ von dem Reduktionsmittel in der Zeit dt diffundieren, wo Δ der Diffusionskoeffizient des Reduktionsmittels, a seine Anfangskonzentration und x die Anzahl der Äquivalente reduzierten Bromsilbers darstellen. Wenn x im Verhältnis zu a, der Gesamtkonzentration, sehr klein ist, so wird der Ausdruck $S\frac{\Delta}{\delta}\,a \cdot dt$ und die Geschwindigkeit der Entwicklung ist $dx/dt = KS$, wo S die Oberfläche der festen Phase ist und $K = \Delta \cdot a / \delta$. Nun ist das Vorhandensein eines Maximums und einer ganz bestimmten Menge entwickelbaren Bromsilbers durch die oben im einzelnen mitgeteilten Versuche bewiesen. Wir werden den Betrag desselben als (AgBr′) unterscheiden; im Verlaufe der Reaktion nimmt er von (AgBr′) bis O ab. Die Oberfläche S wechselt daher zwischen q (AgBr′) und O. Nun zeigt die mikroskopische Untersuchung der Schicht, daß sie aus einer Anzahl von sehr feinen Bromsilberkörnern besteht, die in Gelatine eingebettet sind. Dieses und die Tatsache, daß die Emulsion, dem Gesetze $I/I_0 = e^{-m}$ [1]) entsprechend Licht absorbiert, wo m die Masse des Haloïds ist, gestattet uns für $S = q$ (AgBr′), $S = p$ (AgBr′) zu setzen, d. h. die Oberfläche ist direkt proportional der Menge von AgBr′ zu irgend einer Zeit und daher auch seiner optischen Dichte. Die optische Dichte D_0 des latenten Bildes (AgBr′) muß gleich D_∞, der bei unendlich langer Entwicklung erreichten Dichte sein, während offenbar die Dichte des (AgBr′) bei Entwicklung während der Zeit t gleich $D_\infty - D$ ist, wo D die Dichte des in der Zeit t reduzierten Silbers darstellt. Daraus folgt

$$dD/dt = KS = K(D_\infty - D),$$

was durch Integration

$$\frac{1}{t}\log\frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K$$

ergibt.

Wenn man diese Formel $D = D_\infty(1 - e^{-Kt})$ schreibt, so sieht man, daß sie die gleiche ist, wie von Hurter und Driffield, wenn man $e^{-k} = a$ setzt; sie ist aber auf ganz anderem Wege abgeleitet, frei von hypothetischen Vorstellungen, was die Natur oder die Verteilung des entwickelbaren Haloïds anbetrifft.

Bei der experimentellen Prüfung ergab die erste Reihe eine Abnahme im K-Wert. Es fand sich, daß die Anreicherung an Bromid, das die Geschwindigkeit verringert, dies bewirkt hatte. Die Störung wurde durch Zusatz eines Überschusses von freiem Bromid, und zwar in solcher Menge, daß der durch die Entwicklung entstehende Betrag dagegen verschwindend klein war, beseitigt.

Die folgenden Reihen geben einige der erhaltenen Resultate wieder:

---

1) Eine feinkörnige Heterogenität kann formell als eine Lösung behandelt werden. Vergl. G. Bredig, Anorg. Fermente, Leipzig und M. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **49.** 42. 1904.

Tabelle 4.

$$K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{D_\infty}{D_\infty - D}.$$

Reihe 1.

Zeit	Dichte	K
5,0 Min.	0,294	0,0144
10,0 „	0,742	0,0212
15,0 „	0,973	0,0205
20,0 „	1,178	0,0207
25,0 „	1,276	0,0190
30,0 „	1,448	0,0203
40,0 „	1,547	0,0180
95,0 „	1,828	0,0195
135,0 „	1,899	0,0199
∞	1,919	

Mittel $K = 0{,}01995$.

Reihe 2.

Zeit	Dichte	K
5,0 Min.	0,370	0,0182
10,0 „	0,683	0,0186
15,0 „	0,999	0,0206
20,0 „	1,203	0,0206
25,0 „	1,270	0,0181
30,0 „	1,479	0,0203
160,0 „	1,962	
∞	1,962	

Mittel $K = 0{,}0194$.

Reihe 3.

Zeit	Dichte	K
5,0 Min.	0,311	0,0149
10,0 „	0,838	0,0229
15,0 „	1,000	0,0193
20,0 „	1,266	0,0208
25,0 „	1,401	0,0199
∞	2,053	

Mittel $K = 0{,}01992$.

Reihe 4.

Zeit	Dichte	K
5,0 Min.	0,283	0,0190
10.0 „	0,547	0,0208
15,0 „	0,759	0,0217
20,5 „	0,919	0,0214
25,0 „	0,990	0,0203
30,0 „	1,114	0,0217
45,5 „	1,276	0,0209
∞	1,437	

Mittel $K = 0{,}0208$.

Gesamtmittel der vier Reihen $K = 0{,}0203$.

Der Entwickler war: 4,00 ccm $FeSO_4$ $^1/_1$ m, 2,00 „ KBr $^1/_{10}$ n, 40,00 „ $K_2C_2O_4$ $^1/_1$ m } Fe = n/25, Br = n/500

mit Wasser auf 100,0 ccm.

Andere Bestimmungen mit derselben Emulsion gaben:

Reihe 1 . $K = 0{,}0191$, Reihe 3 . $K = 0{,}0217$,
Reihe 2 . $K = 0{,}0201$, Reihe 4 . $K = 0{,}0204$.

Gesamtmittel $K = 0{,}0204$.

Gesamtmittel von vier Reihen $K = 0{,}0203$.

Die folgende Tabelle und Kurve zeigt, daß der Ausdruck in weitem Umfang für die Entwicklung befriedigt, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten berücksichtigt. Alle Reihen, D_1, D_2 und D_3, wurden mit Hilfe von gewöhnlichen Proportionen auf denselben Wert reduziert:

Tabelle 5.

Kurve für $^1/_{500}$ *n* Br und $^1/_{25}$ Eisenoxalat.

Zeit in Min.	D_1	D_2	D_3	D (beob.)	D (ber.)
5,0	0,330	0,303	0,373	0,335	0,410
10,0	0,773	815	0,697	0,762	0,736
15,0	1,013	975	1,020	1,003	0,995
20,0	1,227	1,232	1,228	1,229	1,201
25,0	1,330	1,365	1,296	1,330	1,364
30,0	1,510		1,510	1,510	1,495
40,0	1,610			1,610	1,681
95,0	1,904			1,904	1,960
135,0	1,970			1,970	1,980
∞	2,000	2,000		2,000	2,000

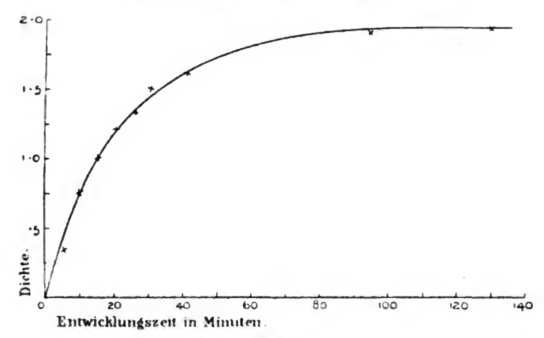


Fig. 2.

Es scheint, als ob im allgemeinen der Wert für eine frisch gegossene Normalemulsion konstant wäre. Es können indessen durch verschiedene Emulsifikationen Änderungen hervorgerufen werden und der Wert variiert bei verschiedenen Platten. So ergaben:

gewöhnliche Wratten-Platten $K = 0{,}0203$

„ Barnet-Platten $K = 0{,}0260$ $(0{,}0249—0{,}0254)$

Der Kürze halber ist der Mittelwert von K mit den äußersten Grenzwerten angegeben, außer wo es wünschenswert erschien zu zeigen, daß der Reaktionsverlauf unverändert ist.

Einfluß der Konzentration auf die Geschwindigkeit. Die oben entwickelte Konstante enthält den Wert für C_{Fe}, die Gesamtkonzentration des Eisens; sie sollte daher dieser experimentell proportional sein.

Tabelle 6.

$C_{Fe\ ox.}$	gefunden	
$^1/_{12.5}\ n$	0,4011	
$^1/_{12.5}\ n$	0,4061	
$^1/_{25}\ n$	0,203	$Br = {}^1/_{500}\ n$
$^1/_{50}\ n$	0,100	
$^1/_{50}\ n$	0,102	

Die Werte für $^1/_{12.5}\ n$ zeigten etwas Neigung zur Abnahme das kommt wahrscheinlich durch die schnelle Anreicherung von Bromic und anderen Reaktionsprodukten, die nicht rasch diffundieren, und so die Geschwindigkeit durch zurückbleiben in der Schicht beeinflussen, eine Tatsache, die bei heterogenen Reaktionen[1]) eine von den Hauptursachen der Abweichungen und Schwierigkeiten bildet. Eine strenge Prüfung der Proportionalität soll später gegeben werden.

Was die Diffusionstheorie der Entwicklungsgeschwindigkeit angeht, so ist die Proportionalität einfach der Ausdruck der Tatsache, daß der Betrag des in die Reaktionsschicht diffundierenden Reduktionsmittels der Konzentration proportional ist (vergl. p. 293). Nernst[2]) hat hervorgehoben, daß es bei dieser Theorie nicht zulässig ist, Schlüsse auf die Reaktionsordnung in heterogenen Systemen zu ziehen, so daß die im übrigen wahrscheinliche Theorie, daß die Reaktion in bezug auf Eisen monomolekular ist, hierdurch noch nicht als streng bewiesen angesehen werden kann. (Fortsetzung folgt in Heft 8.)

1) W. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie. 2. Aufl. Bd. 2. Chemische Kinetik.
2) Theoretische Chemie. 4. Aufl., S. 573.

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Photographische Ausstellung zu Hannover. Die Fachphotographen der Provinz Hannover veranstalten vom 8. Oktober bis 5. November 1905 eine Ausstellung in der Gewerbehalle zu Hannover. Auskunft erteilt Herr Hendricks, Landschaftstraße 3.

Die Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie zu München (Direktor Emmerich) veröffentlicht ihren 5. Jahresbericht über das Unterrichtsjahr 1904/05. Frequenz: im W.-S. 45, im S.-S. 36 Vollschüler, Abendunterricht: 221, Meisterkurs: 55, Hochschulkurse: 76 Teilnehmer. Als Lehrer wirkten die Herren Prof. Doehlemann, Dr. Steinheil, Urban, Lähnemann, Spörl, Liebig, Steigerwald, Baumer, Fichtl. 16 Stipendien im Betrage von 1631,50 M. gelangten zur Verteilung, zu denen verschiedene Ministerien, Behörden, industrielle Unternehmen u. a. beigetragen haben. — Die Versuchsstation hatte 26 Gutachten, davon 9 an die Staatsanwaltschaft, abzugeben. — Am 29. Juli wurde der Unterricht mit Preisverteilung geschlossen. — Das neue Unterrichtsjahr beginnt am 2. Oktober; es werden u. a. auch Meisterkurse für Lichtdrucker abgehalten. — Die Anstalt erhielt die „Silberne Medaille der König Ludwigs-Preisstiftung“ sowie auf der Internationalen Ausstellung in Genua die silberne Medaille.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 8.

Über die Zusammensetzung der mit Kaliumbichromat getränkten und durch Licht unlöslich gemachten Gelatine und die Theorie dieser Gerbung.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Eder hat in seiner klassisch gebliebenen Arbeit[1]) gezeigt, daß das Licht auf das Kaliumbichromat in Gegenwart von Gelatine eine reduzierende Wirkung ausübt und zur Entstehung von Chromsesquioxyd Veranlassung gibt. Dieses reagiert auf den Überschuß des alkalischen Bichromats unter Bildung von Chromchromat, das sich unter der verlängerten Einwirkung des Lichts gänzlich in Chromsesquioxyd zersetzt.

Die Versuche von Eder geben wohl eine genaue Vorstellung von der Erscheinung des Unlöslichwerdens, die durch Einwirkung des Lichts auf mit Kaliumbichromat getränkte Gelatine hervorgerufen wird, sie gestatten aber nicht Schlüsse über die genaue Zusammensetzung der gegerbten Gelatine zu ziehen.

Zu dem Zwecke, sicherer zu dieser Bestimmung zu kommen, hatten wir in einer früheren Arbeit[2]) zuerst die Zusammensetzung einer Gelatine untersucht, die direkt durch Chromsesquioxyd (als Oxyd oder dessen Salze) unlöslich gemacht war. Es ist bekannt, daß man diesem Körper die Hauptwirkung bei der Erscheinung des Unlöslichwerdens durch das Licht zuschreiben kann. Wir haben gezeigt, daß die Gelatine das Chromoxyd festhält und ein Produkt von einer vollkommen bestimmten Zusammensetzung gibt.[3])

In der vorliegenden Studie haben wir uns vorgesteckt, die folgenden Punkte aufzuklären:

1) Eder, Berichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien und Photographische Korrespondenz, Jahrg. 1878.

2) Bulletin de la Société chimique in Paris. **29.** 1077. 1903 und Bulletin de la Société française de Photographie 1903.

3) Bulletin de la Société chimique de Paris. **29.** 1085.

1. Reduziert das Licht, indem es auf Gelatine, die mit Kaliumbichromat getränkt ist, einwirkt, letzteres nur zu Chromsesquioxyd, oder bildet sich mit dem Überschuß von Bichromat ein Chromchromat, wie es Eder gezeigt hat?

2. Entspricht die Zusammensetzung der unlöslich gemachten Chromatgelatine einer bestimmten Verbindung, oder wechselt sie mit der Bichromatlösung und der Dauer der Belichtung?

Hypothesen über die Wirkung des Lichts auf die Bromsilbergelatine.

Die Hypothese, die uns a priori als die wahrscheinlichste erscheint, betrachtet das Unlöslichwerden als das Resultat der Reduktion des Bichromats zu Chromsesquioxyd. Dieser Körper gerbt die Gelatine viel besser als seine Salze, wie wir es gezeigt haben.[1])

Diese erste Phase der Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + K_2O + 3O.$$

Man kann annehmen, daß der Sauerstoff entweicht, oder daß er von der Gelatine absorbiert wird und an deren Gerbung teilnimmt. Eder hat gezeigt, daß die prozentische Zusammensetzung der Gelatine sich durch die Gerbung nicht verändert, was beweist, daß sie keinen Sauerstoff absorbiert.

Ferner kann man die Gerbung augenblicklich bewirken, wenn man mit dem Bichromat irgend ein Reduktionsmittel verwendet, das fähig ist, Sauerstoff zu absorbieren (alkalische Sulfite, Schwefelwasserstoff).

Das freiwerdende Alkali reagiert zweifellos auf eine entsprechende Menge von nichtzersetztem Bichromat, um nach folgender Gleichung neutrales Chromat zu geben:

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O.$$

Dieses neutrale Chromat kann auch auf die Gelatine im Lichte reagieren, aber nur äußerst langsam, um ohne Zweifel dieselben Zersetzungsprodukte zu geben:

$$2CrO_4K_2 = Cr_2O_3 + 2K_2O + 3O.^{2)}$$

1) Bulletin de la Société chimique de Paris. **28.** 1085.

2) Wenn man das Kalium- oder Natriumbichromat durch Ammoniumbichromat ersetzt, so ist das neutrale Chromat, das sich durch das frei werdende Ammoniak bildet, nicht beständig wie bei den fixen Alkalien und verzögert nicht die Reduktion des Bichromats durch das Licht. Man kann annehmen, daß die Umwandlung des Ammoniumbichromats in Cr_2O_3 kontinuierlich erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Cr_2O_7(NH_4)_2 = Cr_2O_3 + 2NH_3 + H_2O + 3O.$$

Endlich kann das erzeugte Chromsesquioxyd auf das überschüssige Bichromat reagieren unter Bildung von Chromchromat:

$$K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 = CrO_3, Cr_2O_3 + CrO_4K_2.$$

Experimenteller Teil.

Wir haben experimentell untersucht, ob bei diesen Reaktionen die Bildung von Kali und Chromchromat (chromsaurem Chromoxyd) eintritt. Um die letztgenannte Verbindung zu charakterisieren, haben wir nicht nur die Versuche von Eder wiederholt, sondern haben dieselben durch neue Versuche ergänzt, die, wie wir glauben, die Frage noch sicherer festzustellen gestatten.

a) *Versuche über das Freiwerden von Alkali.* Um zu beweisen, daß bei der Einwirkung des Lichts auf Bichromatgelatine Alkali frei wird, wurden drei Serien von sechs Platten 13×18, die mit einer dünnen Gelatineschicht bedeckt waren, eine halbe Stunde in eine 3 %ige Lösung von Kaliumbichromat getaucht. Nach dem Trocknen im Dunkeln wurde jede Serie in Zeiten, die von 2 bis 12 Stunden anstiegen, belichtet. Nachdem wurden die Platten viermal mit je 300 ccm kaltem Wasser gewaschen und in der so erhaltenen Bichromatlösung wurde das Verhältnis von Chrom zu Kalium bestimmt, dann wurden zum Vergleich diese beiden Körper in der zur Sensibilisierung verwendeten Bichromatlösung bestimmt.

Nachstehend die Resultate der Bestimmungen:

	Cr_2O_3 für 100 g Bichromat
Nach 2 Stunden Belichtung	50,51
„ 6 „ „	48,79
„ 12 „ „	48,57
Reines Bichromat, wie es zur Sensibilisierung verwendet wurde	52,4
Berechnet für $K_2Cr_2O_7$	51,86

Da die Menge des in dem Bichromat enthaltenen Chroms sich vermindert in dem Verhältnis, als sich die Dauer der Belichtung vermehrt, so kann man schließen, daß die Wirkung des Lichts Alkali in Freiheit setzt, dessen Menge mit der Dauer der Belichtung wächst.

b) *Versuche über die Bildung von Chromchromat.* Um festzustellen, ob das Chromsesquioxyd auf den Überschuß des Bichromats so reagiert, daß Chromchromat entsteht, wascht Eder die gegerbte Gelatine mit heißem Wasser, bis dieses nicht mehr gefärbt ist, und

behandelt dann die Gelatine mehrmals mit heißem ammoniakalischem Wasser, das Chromsäure auszieht.

Wir haben erkannt, daß diese Methode wohl gestattet, die Gegenwart der Chromsäure nachzuweisen, aber nicht sie quantitativ zu bestimmen, denn das Ammoniak löst in der Wärme gleichfalls eine erhebliche Menge der Gelatine, die Chromsesquioxyd mitführt. Andererseits schwankt die Menge des so gelösten Sesquioxyds mit dem Grade der Durchdringlichkeit der chromierten Gelatine, der Dauer der Berührung mit der ammoniakalischen Flüssigkeit, der Temperatur derselben und der Anzahl der Behandlungen. Andererseits haben wir festgestellt, daß durch eine genügende Zahl der Waschungen mit heißem Wasser man in den meisten Fällen fast die ganze Menge der Chromsäure ausziehen kann, die Eder als Chromchromat existierend annimmt. Da man beim Ende der Waschungen in den Waschwässern kein Kalium mehr, aber noch erhebliche Mengen Chromsäure findet, kann man annehmen, daß das heiße Wasser das gebildete Chromchromat langsam dissoziiert.

Es ist daher nicht möglich, das Verhältnis der Chromsäure zum Chromsesquioxyd zu bestimmen und sich zu vergewissern, daß es sich um ein bestimmtes Chromchromat handelt.

Bei den verschiedenen folgenden Versuchen wurde trotzdem versucht, die Chromsäure nach der Methode von Eder zu bestimmen. Nachstehend der Arbeitsgang, der bei den verschiedenen Versuchen befolgt wurde:

Die Gelatine, die in sehr dünner Schicht auf Glasplatten gegossen war, wurde nach dem Sensibilisieren und Belichten unter verschiedenen Bedingungen durch Abkratzen abgelöst, dann sehr oft mit heißem Wasser (80°) gewaschen und nach jeder Waschung in einem Beutelchen ausgepreßt, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt war. Die Gelatine wurde dann getrocknet und in zwei Teile geteilt: der eine wurde verascht und die Asche gewogen, wodurch sich der ganze Chromgehalt (Cr_2O_3) ergibt, plus der Aschenmenge der Gelatine; der andere wurde gewogen und dann mit heißem Ammoniakwasser 1 : 5 ausgezogen. Der Auszug wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand geglüht; man erhält so das Chromsesquioxyd, das als solches mitgelöst war.[1]) Das Chrom-

1) Um die Versuche von Eder zu ergänzen, haben wir angenommen, daß die Chromsäure vielleicht von dem Kaliumbichromat herrührt, das von der Gelatine zurückgehalten wird und das zu entfernen das Wasser vielleicht nicht genügt. Wir haben diese Hypothese geprüft, indem wir die Gegenwart von Kalium einerseits in

sesquioxyd wurde vor dem Wägen in folgender Weise gereinigt: Es wurde mit Kali und Kaliumchlorat geschmolzen, das gebildete Chromat in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Alkohol reduziert und das mit Ammoniak gefällte Cr_2O_3 gewogen.

Bildung von Chromchromat aus gefälltem Chromsesquioxyd.

Zur Stütze seiner Theorie hat Eder angegeben, daß, wenn man gefälltes Chromsesquioxyd mit einer Lösung von Kaliumbichromat digeriert, das letztere in der Kälte zersetzt wird unter Bildung von Chromchromat. Um diese Reaktion zu verifizieren, haben wir den Versuch wiederholt, indem wir das Sesquioxyd zwei Tage lang in der theoretisch berechneten entsprechenden Menge Bichromat in Lösung beließen unter häufigem Rühren. Es wurde einerseits in der Bichromatlösung das Verhältnis von Chrom zu Kalium bestimmt, andererseits im Chromoxyd nach vollständigem Auswaschen die Mengen des Chromsesquioxyds, der Chromsäure und des Kaliums.

Analyse des Bichromats nach der Digestion mit Cr_2O_3.

Tabelle 1.

Analyse	$2\,CrO_3$	K_2O		$2\,CrO_3$	K_2O
Nr. 1	64,07	35,93	Resultate berechnet für $K_2Cr_2O_7$ (Bichromate)	68,01	31,99
Nr. 2	64,51	35,49	Resultate berechnet für K_2CrO_4 (Monochromat)	51,54	48,46
			Resultate gefunden mit reinem Bichromat	67,58	32,42

Wenn sich Chromchromat Cr_2O_3, CrO_3 gebildet hätte, so müßte das Bichromat in neutrales Chromat verwandelt worden sein; daher scheint die Analyse zu zeigen, daß diese Umwandlung eine kaum merkbare ist.

Das Chromsesquioxyd, das mit dem Bichromat digeriert war, wurde etwa 200mal mit heißem Wasser ausgewaschen, um jede Spur Bichromat zu entfernen.

der ammoniakalischen Flüssigkeit und andererseits in der durch Ammoniak erschöpften Chromgelatine nachzuweisen suchten (die letztere wurde verascht, dann der Rückstand in konzentrierter Salzsäure gelöst und das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt). Es konnte keine Spur von Kalium entdeckt werden, was zu beweisen scheint, daß die Chromsäure nicht als Bichromat zurückgehalten wird.

Das Wasser bewahrt indessen eine leichte gelbliche Farbe, die trotz der zahlreichen Waschungen dauernd bleibt.

In dem so gewaschenen Niederschlag bestimmt man, wie wir es oben angegeben haben, das reine Chromsesquioxyd, die Chromsäure und das Kalium.

Nachstehend die Resultate der Analyse in Prozenten des Niederschlags:

Gefunden:		Berechnet:	
Cr_2O_3 . . .	86,92	Cr_2O_3 . . .	60,47
CrO_3	13,08	CrO_3	39,53
Kalium . . .	nichts		

Bestimmung der Zusammensetzung der unlöslich gemachten Gelatine.

a) *Einfluß der Konzentration der Bichromatlösung.* Wir haben zuerst diese Zusammensetzung bestimmt, indem wir die gelatinierten Platten in der Kaliumbichromatlösung sensibilisierten, derart daß die Unlöslichkeit mit der möglichst schwachen Konzentration in der kürzesten Zeit eintrat. Indem wir nacheinander Konzentrationen versuchten, die zwischen 0,025 und 1 % schwankten, fanden wir, daß man Lösungen von mindestens 0,1 % anwenden muß, damit die Gelatine dem kochenden Wasser widerstehe. Wir haben untersucht, ob die Gesamtmenge des festgehaltenen Chroms bei Anwendung von verdünnten Bichromatlösungen mit einem Gehalt von 0,1—1 % erheblich schwankte mit der Konzentration für die Dauer der Belichtung, die zur Unlöslichmachung erforderlich ist.

Nachstehend die Resultate der Analysen:

Tabelle 2.

	Menge des Cr_2O_3, die von 100 g der Gelatine nach der kürzesten Zeit der Belichtung für die Unlöslichkeit zurückgehalten wird
Sensibilisierung mit Bichromat von 0,1 %	0,39 g
„ „ „ „ 0,5 %	0,87 g
„ „ „ „ 1 %	1,08 g

b) *Einfluß der Belichtungsdauer und Maximalmenge des von der Gelatine festgehaltenen Chroms.* Wir haben gelatinierte Glasplatten eingetaucht in Kaliumbichromatlösungen vom Maximum der Konzentration, die wir als anwendbar erkannt haben, ohne die Gelatine zu desorganisieren (7 %).

Serien von sechs mit Gelatine überzogenen Platten 13×18 wurden eine halbe Stunde in eine 7%ige Bichromatlösung eingetaucht, und sieben Serien wurden zusammen dem Licht ausgesetzt während Zeiten, die von sechs Stunden bis 7 Wochen wechselten. Nach beendeter Belichtung wurde die Gelatine wie vorher angegeben behandelt, indem darin das Chromsesquioxyd und die Chromsäure bestimmt wurde.

Nachstehend die Resultate dieser Versuche bezogen auf 100 g der unlöslich gemachten Gelatine:

Analysen der Chromgelatine, die in einer 7%igen Kaliumbichromatlösung sensibilisiert und während veränderlicher Zeiten belichtet war.

Tabelle 3.

Dauer der Belichtung	Chromsäure und Chromsesquioxyd durch Ammoniak ausgezogen, berechnet auf CrO_3	Chromsesquioxyd, nicht durch Ammoniak ausgezogen	Gesamtmenge des Chromsesquioxyds[1])	Asche	Gelatine, aus der Differenz berechnet
6 Stunden	3,27	2,98	5,48	0,28	93,47
12 „	2,97	5,09	7,36	0,1	91,84
24 „	1,26	6,46	7,42	0,06	92,21
3 Tage	1,51	6,73	7,88	0,23	91,52
8 „	1,67	6,81	8,08	0,80	90,07
3 Wochen	0,32	8,80	9,04	0,14	90,73
7 „	Nicht gewogen	Nicht gewogen	9,9	Nicht gewogen	Nicht gewogen

In einer Serie von Bestimmungen, die mit den vorstehenden vergleichbar sind, wurde die Gelatine mit einer 3%igen Kaliumbichromatlösung sensibilisiert, und es wurde festgestellt, daß unter dieser Grenze die Konzentration auf die Gesamtmenge des Chroms, die von der Gelatine festgehalten werden kann, keinen erheblichen Einfluß hat. Diese Menge wächst mit der Dauer der Belichtung, aber sie scheint stationär zu bleiben, wenn sie ungefähr 10% erreicht hat.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung des Lichts auf Gelatine, die mit Kaliumbichromat getränkt ist, man, wie wir es vorausgesetzt haben, annehmen kann, daß die Chromsäure

1) Die Gesamtmenge des Chromsesquioxyds ergibt sich aus der Summe des Chromsesquioxyds, das ohne Ammoniak, und desjenigen, das durch Ausziehen der Chromsäure mit Ammoniak erhalten war.

zu Chromsesquioxyd reduziert, und daß Kali in Freiheit gesetzt wird. Letzteres bildet mit dem Überschuß des Kaliumbichromats neutrales Chromat, dessen Menge mit der Dauer der Belichtung wächst. In dem Maße, als diese verlängert wird, verlangsamt sich die Reduktion des Bichromats.

Die Bildung von Chromchromat durch Einwirkung des Chromsesquioxyds auf einen Überschuß von Bichromat wird gleichfalls durch unsere Versuche bestätigt, aber ohne daß es möglich wäre, durch die Analyse zu beweisen, daß die gebildete Verbindung der Zusammensetzung des normalen Chromchromats Cr_2O_3, CrO_3 entspricht.

Die Analysen geben in Wirklichkeit stets Resultate entsprechend einem Körper, der sehr wenig Chromsäure im Verhältnis zum Chromsesquioxyd enthält. Sie können schließlich keine Gewähr der Genauigkeit bieten, aus Gründen, die wir schon angeführt. Die Wirkung des gefällten Chromsesquioxyds auf Kaliumbichromat gestattet auch nicht, die Bildung eines normalen Chromchromats anzunehmen. Die Menge des Chroms, die von der durch Lichtwirkung unlöslich gemachten Bichromatgelatine festgehalten wird, ist nicht konstant, wie die der direkten Gerbung durch Chromsesquioxyd. Sie wechselt mit der Konzentration der Bichromatlösung und der Dauer der Belichtung. Ihr Gehalt an Chromsesquioxyd kann zwischen 0,39 und 10 g auf 100 g Gelatine schwanken.

Unter diesem Gehalt ist nicht verstanden die Chromsäure, die als Chromchromat vorhanden sein konnte und sich durch die Waschungen mit heißem Wasser, die zur Entfernung jeder Spur von überschüssigem Bichromat erforderlich sind, mit auswäscht.

Die Maximalmenge des Chroms, die von der durch Belichtung unlöslich gewordenen Bichromatgelatine zurückgehalten wird, ist etwa dreimal größer, als die der direkt durch die Salze des Chromsesquioxyds unlöslich gemachten Gelatine.

Man kann annehmen, daß die Wirkung des Lichts auf die Bichromatgelatine in zwei Phasen verläuft. In der ersten fixiert sich eine Chrommenge von etwa 3,5 %, die der direkten Gerbung durch die Chromoxydsalze entspricht, und diese Menge bewirkt zweifellos allein die Erscheinung der Gerbung. In der zweiten Phase setzt sich die Reaktion des Bichromats fort unter der Wirkung der Gelatine, wie mit jedem anderen organischen Stoffe. Die Menge des in dieser zweiten Phase gebildeten Chromoxyds wächst mit der Dauer der Belichtung, wofern nicht die Bildung einer genügenden

Menge neutralen Chromats, das nur schwer vom Lichte reduziert wird, die Zersetzung verlangsamt. Diese Grenze der Reduzierbarkeit ist nicht vorhanden bei der Chromsäure oder dem Ammoniumbichromat, das kein beständiges neutrales Chromat besitzt. Die Bildung von Chromchromat, die sowohl in der ersten als in der zweiten Phase eintreten kann, scheint in allen Fällen nur sehr schwach zu sein, und nach den Analysen ist die Verbindung weit davon entfernt, der Formel CrO_3, Cr_2O_3 zu entsprechen.

Schlußfolgerungen.

Man kann aus dieser Studie folgende Schlüsse ziehen:

1. Die durch das Licht in Gegenwart von Kaliumbichromat unlöslich gemachte Gelatine weicht in ihrer Zusammensetzung erheblich von derjenigen ab, die durch Chromoxydsalze gegerbt ist.

2. Das Oxyd des Chroms, das sie enthält, scheint aus zwei Anteilen zu bestehen; den einen konstanten (entsprechend 3,5 $^0/_0$ der chromierten Gelatine) vergleichbar dem Oxyde, das die durch Chromoxydsalze unlöslich gemachte Gelatine zurückhält, den anderen veränderlich mit der Dauer der Belichtung und herrührend von der Reduktion des Bichromats durch die organische Substanz im Lichte.

3. Die Menge des Chromoxyds, die von der unlöslich gemachten Gelatine zurückgehalten wird, wächst mit der Dauer der Belichtung, aber ohne ihr proportional zu sein. Dieses Wachsen wird immer schwächer, in dem Maße, als die Menge des neutralen Chromats sich vermehrt.

4. Die Zersetzung des überschüssigen Bichromats durch das Chromsesquioxyd, wie sie Eder angibt, scheint nur eine teilweise zu sein. Wegen der Unbeständigkeit dieser Substanz kann die Analyse keinen genauen Aufschluß über ihre Zusammensetzung geben.

(Eingegangen am 29. September 1905.)

Über die Zusammensetzung der Gelatine, die durch Licht in Gegenwart von Chromsäure und den hauptsächlichsten metallischen Bichromaten unlöslich gemacht ist.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Wir haben in einer vorhergegangenen Arbeit die Zusammensetzung der Gelatine bestimmt, die durch Kaliumbichromat unter dem Einfluß des Lichts unlöslich geworden ist.

Die gegenwärtige Arbeit hat den Zweck, zu studieren, wie die Zusammensetzung der Bichromatgelatine sich bei gleicher Belichtung ändert, wenn man das Kaliumbichromat durch die hauptsächlichsten metallischen Bichromate oder durch Chromsäure ersetzt. Die Versuche wurden ausgeführt, wie wir es für das Kaliumbichromat angegeben haben, indem die Gelatine in dünner Schicht auf Glasplatten gegossen wurde. Es wurden die Lösungen verschiedener metallischer Bichromate verwendet, die so viel Chrom enthielten, als 3 % $K_2Cr_2O_7$ entspricht. Alle Platten wurden gleich lange sensibilisiert, getrocknet und zusammen etwa neun Stunden belichtet. Nach der Exposition wurde die unlöslich gemachte Gelatine vom Glase abgekratzt und dann analysiert, indem verfahren wurde, wie wir es in unserer vorhergegangenen Studie angegeben haben: es wurden die verschiedenen Metalle bestimmt, die von der Gelatine zurückgehalten wurden, ebenso das Chrom.

Nachstehend die Resultate dieser Analysen, bezogen auf 100 g Chromgelatine.

Tabelle 1.

Name des zur Sensibilisierung verwendeten Bichromats	Chromsäure und Chromsesquioxyde, durch Ammoniak ausgezogen, berechnet auf CrO_3	Chromsesquioxyd, nicht durch Ammoniak ausgezogen	Verschiedene Metalloxyde	Asche	Gesamtmenge des Chromsesquioxyds	Gelatine, berechnet aus der Differenz
Chromsäure	0,82	10,46	Nichts	0,22	11.09	88,49
Ammoniumbichromat	0,2	13,99	Nichts	0,42	14,14	85,38
Kaliumbichromat . .	0,36	7,34	Nichts	0,33	7,64	91,97
Natriumbichromat . .	0,97	9,69	Nichts	0,47	10,43	88,77
Lithiumbichromat . .	0,14	11,60	Nichts	0,58	11,71	87,67
Kupferbichromat . . .	0,46	8,51	CuO 7,17	—	8,86	83,85
Zinkbichromat	0,49	8,48	ZnO 3,88	0,76	8,85	86,38
Bariumbichromat . . .	1,2	9,06	BaO 3,5	—	9,97	85,23
Bleibichromat . . .	0,42	6,55	PbO 1,96	—	6,87	90,65
Aluminiumbichromat.	0,76	11,93	Al_2O_3 0,82	0,11	12,69	86,37
Eisenbichromat	Nichts	0,93	Fe_2O_3 12,4	1	0,93	85,66

Da die Chromsäure und das Ammoniumbichromat nicht wie die alkalischen Bichromate Veranlassung geben zur Bildung eines neutralen Chromats,[1]) das durch das Licht schwerer reduzierbar ist

1) Man kann annehmen, daß das Ammoniak nach und nach entweicht, in dem Maße, als die Zersetzung des Ammoniumbichromats fortschreitet, da das neutrale Ammoniumchromat unbeständig ist.

als die zu Anfang verwendeten Bichromate, so haben wir untersucht, ob die verlängerte Einwirkung des Lichts bei Verwendung der erstgenannten Stoffe eine erheblich größere Menge Chromoxyd erzeugt gegenüber den letztgenannten.

Zu diesem Zwecke wurde ebenso verfahren, wie bei den vorhergehenden Versuchen, indem die gelatinierten Platten mit 3 %igen Lösungen von Ammoniumbichromat und Chromsäure sensibilisiert wurden. Nachstehend die gefundenen Gesamtmengen des Chromsesquioxyds.

Tabelle 2.

Dauer der Belichtung	Gesamtmenge des Cr_2O_3, enthalten in 100 g der unlöslich gemachten Gelatine	
	Ammoniumbichromat	Chromsäure
1 Stunde	Cr_2O_3 13,05 %	Cr_2O_3 11,25 %
10 Stunden	Cr_2O_3 17,55 %	Cr_2O_3 14,7 %
3 Tage	Cr_2O_3 18,4 %	Cr_2O_3 15,2 %

Diese Resultate zeigen, daß in Gegenwart von Gelatine die Chromsäure und besonders das Ammoniumbichromat als im Lichte viel leichter reduzierbar erscheinen wie das Kaliumbichromat. Man erhält in der Tat mit dem letzteren nach siebenwöchentlicher Belichtung eine etwa 10 % betragende Menge Chromsesquioxyd, während bei dem ersteren diese Menge schon nach einstündiger Belichtung 10 % übersteigt. Das Ammoniumbichromat scheint im Lichte auch viel leichter reduziert zu werden als die verschiedenen metallischen Bichromate.

Die Chromgehalte der durch die verschiedenen anderen metallischen Bichromate unlöslich gemachten Gelatinen liegen sehr nahe bei einander. In allen Fällen scheint die Menge der mit Ammoniak extrahierbaren Chromsäure (entsprechend der Bildung von Chromchromat) nach vollständigem Auswaschen mit heißem Wasser eine sehr geringe zu sein. Endlich enthalten eine große Anzahl unlöslich gemachter Gelatinen eine erhebliche Menge metallischer Oxyde. In dem besonderen Falle beim Eisen z. B. hält die Gelatine sehr wenig Chromsesquioxyd zurück und sehr viel Eisensesquioxyd.

(Eingegangen am 29. September 1905.)

Die Veränderlichkeit der Wellenlängen in Funkenspektren.

Von H. Kayser.

Der soeben beendete Kongreß der internationalen Vereinigung zur Förderung des Sonnenstudiums hat die dringende Notwendigkeit anerkannt, neue Wellenlängennormalen zu gewinnen, und hat entschieden, daß dazu Linien des Bogenspektrums zu nehmen seien. Der Hauptgrund dafür liegt in der Tatsache, daß für die Funkenlinien die Unveränderlichkeit der Wellenlänge nicht sichergestellt ist. Freilich ist auch für Bogenspektra eine Veränderlichkeit behauptet worden; allein ich denke, heute glaubt niemand an die richtige Deutung der betreffenden Beobachtungen. Ein Einfluß des Druckes ist vorhanden, aber die Veränderlichkeit ist so gering, daß die Schwankungen des Barometers unmerklich sind, wir also annehmen können, für die heutigen besten Meßmethoden — größtes Rowlandgitter — sei die Wellenlänge der Bogenlien unveränderlich wenn die Spektra bei Atmosphärendruck aufgenommen werden, und wenn — wie nur vorsichtshalber hinzugefügt wird — die Stromstärke in mäßigen Grenzen, etwa 6—10 Amp., gehalten wird.

Ganz anders liegt die Sache für Funkenspektren. Für sie haben wiederholt Exner und Haschek eine sehr bedeutende Veränderlichkeit der Wellenlänge behauptet; ihre Größe soll von der Dichte des Metalldampfes und von den meist unbekannten oder nicht zu definierenden Entladungsbedingungen abhängen. Gegen diese Angaben sind von verschiedenen Seiten Einwände erhoben worden. Namentlich haben Eder und Valenta[1]) von einigen Funkenlinien, für welche Haschek große Veränderlichkeit angegeben hatte, ausgezeichnete Photographien veröffentlicht, die zeigen, daß keine Spur einer Verschiebung vorhanden ist, wenn richtig gemessen wird. Es handelt sich vielmehr um einseitige Verbreiterung der Linien, die mit Dampfdichte und Entladungsstärke zunimmt und eine Verschiebung vortäuscht. Auch Middlekauf[2]) findet beim Eisen völlige Konstanz.

Demgegenüber hatte Kent[3]) gefunden, daß beim Titan zwar die Verschiebungen lange nicht so groß sind, wie die Wiener

1) Ber. Wiener Acad. **112.** IIa. 1291—1304. 1903.
2) Astrophys. J. **21.** 116—123. 1905.
3) Astrophys. J. **17.** 286—299. 1903.

Forscher angaben, daß sie aber doch vorhanden sind. In einer neuesten Arbeit[1]) kommt er darauf zurück, indem er mit größtem Rowlandgitter in zweiter Ordnung arbeitet und den unter verschiedenen Bedingungen erzeugten Funken mit dem Bogen vergleicht. Die Aufstellung ist möglichst stabil, und es scheint jede Vorsichtsmaßregel getroffen, um eine mechanische Verschiebung des Funken- gegen das Bogenspektrum, die nacheinander auf dieselbe Platte photographiert werden, auszuschließen. Trotzdem findet der Autor Änderungen der Wellenlänge, die bei Ti bis zu 37, bei Zn bis zu 102 Tausendstel A.E. gehen. Die Verschiebung nach Rot hin soll wachsen mit der bei der Entladung verwandten Energie und der Dichte des Dampfes, abnehmen mit Selbstinduktion und Widerstand. Die Verschiebung soll groß nur in der Nähe der Elektroden sein, in der Mitte des Funkens fast verschwinden.

Es fragt sich nun, sind in diesem Falle die Photographien richtig gedeutet, oder liegt auch nur eine Täuschung vor? Der Autor veröffentlicht drei seiner Aufnahmen; allein das dabei benutzte Verfahren Meisenbach macht die Reproduktionen zu einer Beurteilung fast wertlos. Verwunderlich ist nur, daß auch die Bogenlinien recht unscharf aussehen. Der Autor sagt, er habe Spalt und Gitterfurchen mittels des Lotes parallel gestellt; sollte nicht diese ganz unzureichende Justierungsmethode einen Teil der Resultate erklären?

Aber man wird noch nach anderen Kriterien suchen müssen. Der Verfasser gibt in der Haupttabelle für Ti an, ob die Linien scharf oder diffus gewesen seien. Nur in drei Fällen sind sie als scharf bezeichnet, und in diesen Fällen beträgt die Verschiebung nur 5, 3 und 1 Tausendstel A.E., ist also von der Größenordnung der Ablesungsfehler. Also in all den Fällen, wo allein genau gemessen werden kann, wird keine Verschiebung gefunden; sollte da nicht die Verschiebung in den anderen Fällen nur scheinbar sein?

Noch eine Zahlenangabe macht mich gegen die Schlüsse von Kent mißtrauisch: Er findet bei drei Versuchen, in welchen 180, 388 und 928 Watt verwandt wurden, Verschiebungen um 23, 37 und 33 Tausendstel A.E. Der Widerspruch zwischen dem zweiten und dritten Versuch fällt dem Verf. selbst auf, er sagt: „It may be remarked that set 3 shows less shift, than set 2; but the difference is very small, and moreover the disruptiveness in the later

1) Proc. Americ. Acad. **41.** 281—300. 1905.

case may have been greater." Darauf ist zu erwidern, daß man bei 3 eine Verschiebung von 50—60 erwarten sollte, die Abweichung also durchaus nicht gering ist, und daß durch Einführung der „disruptiveness" die bis dahin ausgesprochenen Regeln allen Boden verlieren.

So komme ich zum Schlusse, daß durch diese Arbeit von Kent eine Veränderlichkeit der Wellenlängen der Funkenlinien nicht bewiesen ist. Sie zeigt aber von neuem, wie schwierig die Benutzung von Funkenlinien ist, wenn es sich um sehr genaue Wellenlängen handelt.

(Eingegangen am 13. Oktober 1905.)

Die Theorie photographischer Prozesse.

1. Teil.

Über die chemische Dynamik der Entwicklung.

Von S. E. Sheppard, B. Sc., und C. E. K. Mees, B. Sc.

(Aus den „Proceedings of the Royal Society" **74.** 447—473. 1904 übersetzt von E. Ellenberger, Marburg a. L.)

(Fortsetzung.)

Einfluß des Bromids auf die Geschwindigkeit. Es ist den Photographen wohl bekannt, daß Bromid die Entwicklungsgeschwindigkeit beträchtlich beeinflußt, weshalb es auch als Verzögerer Verwendung findet. Der Einfluß von Bromid muß durch seine Wirkung auf die rein chemische Reaktion $Ag^{\cdot} + R'' = Ag_{(met)} + R'$ verursacht sein.

Es wurde der Einfluß auf den Ausdruck $K = \frac{1}{t} \log \frac{D_x}{D_x - D}$ studiert. Es fand sich, daß die Werte von K für kleine Werte von t bis zur Erreichung einer ziemlich konstanten maximalen Periode zunehmen. Diese anfängliche Induktion wurde schon bei $^1/_{500}$ n Bromid bemerkbar und nahm mit zunehmender Bromidkonzentration zu. Ferner wurde sie durch den Wert von D_x d. h. von (AgBr) verändert, da sie für die höheren Werte geringer ist. Die Werte von K wurden aus der maximalen Periode erhalten.

Resultate.

Entwickler: $^1/_{25}$ Eisenoxalat.

I. $^1/_{1000}$ n KBr.

a) $K = 0{,}0280$ $(0{,}023 - 0{,}031)$ Wächst infolge eines Schleiers.
b) $K = 0{,}0280$ $(0{,}030 - 0{,}026)$.

II. $^1/_{100}$ *n* KBr
a) $K = 0{,}0145$ (0,0142—0,017)
b) $K = 0{,}0142$ (0,0169—0,0137)

III. $^1/_{50}$ *n* KBr
a) $K = 0{,}0123$ (0,0110—0,0147)
b) $K = 0{,}0113$ (0,010—0,0130)

Und mit $^1/_{12{,}5}$ *n* Eisenoxalat: $^1/_{50}$ *n* KBr
a) $K = 0{,}0181$ (0,0166—0,0203) b) $K = 0{,}0182$ (0,0195—0,0176)

Wenn wir die Resultate tabellarisch zusammenstellen, haben wir:

Entwickler $^1/_{12{,}5}$ *n* Eisenoxalat

Br-Konzentration	Geschwindigkeitskonstante
0,002 *n*	0,0404
0,020 *n*	0,0181

Und für die kleinere Konzentration $^1/_{50}$ *n* Eisenoxalat:

Konzentration des KBr		$K \cdot \log$ KBr
0,001 *n*	0,0280	0,0280
0,002 *n*	0,0203	0,0265
0,010 *n*	0,0143	0,0285
0,020 *n*	0,0118	0,0274
		C = 0,0276

Man sieht, daß die mit Bromid erhaltenen Resultate ziemlich gut durch die empirische Formel $K.\log_{10} Br' =$ konstant dargestellt werden, d. h. wenn die Bromidkonzentration in geometrischer Reihe zunimmt, nimmt die Geschwindigkeit in arithmetischer ab.

Wir können hier die theoretischen Grundlagen, von denen das Verhalten des Bromids abgeleitet werden kann, erörtern.

Man hat angenommen, daß die Wirkung vom Bromid in einem der Entwicklung entgegengesetzten Prozeß bestehe, indem Bromsilber zurückgebildet und die Entwicklung verzögert würde. Die Verfasser fanden indessen, daß ein Hinzufügen von kleinen Quantitäten Eisenoxalat, dem anderen Reaktionsprodukt, einen, im Vergleich zur Wirkung äquimolekularer Mengen Bromid, sehr geringen Einfluß hat. Bromid hat daher, wie sich zeigte, nach dieser Methode der „Isolation" an sich eine bestimmte Wirkung. Eine wahrscheinlichere Theorie ist, daß das Bromid durch Verminderung der Konzentration der Silberionen, gemäß dem umkehrbaren Gleichgewicht der Ionen $Ag^{\cdot} + Br' \rightleftarrows \underset{\text{gelöst}}{AgBr} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{AgBr}$, wo wir $C_{Ag} \,.\, C_{Br} =$ konstant haben, zur Wirkung kommt.

Nun ergibt die chemische Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck $dD/dt = KC_{Ag} \,.\, C_R$, und daher sollte die Geschwindigkeit der reziproke Wert der Konzentration der Bromidionen sein. Daß sie einen geringeren Einfluß hat, ergibt sich daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Diffusionsgleichung bestimmt ist. Trotzdem kann das Bromid wohl die chemische Reaktion so verzögern, daß ihre Geschwindigkeit die Gesamtreaktion zu beeinflussen beginnt.

Ferner mag erwähnt werden, wie schon oben bemerkt wurde, daß der Ausdruck $\frac{1}{t} \log \frac{D_x}{D_x - D} = K$ nicht in so großem Umfange Geltung hat, wenn Bromid zugefügt wird, daß vielmehr die Werte von K zuerst steigen und dann einen ziemlich konstanten Wert erreichen, wobei anscheinend die Induktionsperiode sowohl von der Bromidkonzentration als auch von dem Wert D_∞ abhängt. Die beobachteten Erscheinungen sind den bei „stufenweisen" Reaktionen[1]) in homogenen Systemen stattfindenden ähnlich. Diese anfänglichen Störungen sind innig mit den Störungen der Dichteverhältnisse durch Bromid verknüpft. Um die Einwirkung näher zu studieren, wurde mit Hilfe des früher beschriebenen Sensitometers eine Reihe von Expositionen auf ein und derselben Platte ausgeführt, die also auch verschiedene Werte von D_x geben. Die Resultate der Versuche sollen später im Zusammenhang mit der vervollkommneten Theorie des Entwicklungsmechanismus gegeben werden.

Alter der Platten. Im Laufe dieser Arbeit fanden wir, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit in hohem Maße von dem Alter der Platten abhängt, und zwar vermindert sie sich beim Aufbewahren. Diese Änderung wird durch Wärme und durch Einflüsse der Atmosphäre beschleunigt. Es wurde dieses entdeckt, als Platten von der ersten Herstellung eine beträchtliche Zeit nach der Herstellung benutzt wurden und entsprechend der Aufbewahrungszeit ganz verschiedene Geschwindigkeiten gaben. Die Erscheinung verursachte viel Mühe, da die Ursache noch nicht erkannt war. Die folgenden Tabellen zeigen die erhaltenen Unterschiede:

Tabelle 7.

Eisenentwickler $^1/_{25}$ n; KBr $^1/_{500}$ n; $K = 0{,}0203$.[2])

Zeit	Dichte	$K = \frac{1}{t} \log \frac{D_x}{D_x - D}$
15,0 Min.	0,259	0,0048
20,0 „	0,452	0,0066
30,0 „	0,643	0,0068
40,0 „	0,816	0,0070
50,0 „	0,960	0,0071
60,0 „	1,042	0,0068
70,0 „	1,089	0,0062
80,0 „	1,214	0,0067
90,0 „	1,302	0,0069
100,0 „	1,333	0,0065
120,0 „	1,423	0,0064
12 Std.	1,713	
14 „	1,712	

Mittel $K = 0{,}0067$ d. h. eine Reduktion auf ein Drittel des früheren Wertes. Das war für eine geöffnete Schachtel, die in einem Schrank im Laboratorium aufbewahrt worden war.

1) J. Walker, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. **1897**, Dez.
2) Vergl. die Tabelle S. 294.

Tabelle 8.

Eisenentwickler $^1/_{25}\,n$, Br' $^1/_{500}\,n$.

Zeit	Dichte	K
10,0 Min.	0,226	0,0062
15,0 „	0,575	0,0118
20,0 „	0,713	0,0094
30,0 „	0,835	0,0097
40,0 „	1,041	0,0102
50,0 „	1,185	0,0102
60,0 „	1,284	0,0105
70,0 „	1,411	0,0108
80,0 „	1,432	0,0099
190,0 „	1,666	
6 Std.	1,708	

$K = 0{,}01004$.

Tabelle 8a.

Eisenentwickler $^1/_{25}\,n$, Br' $^1/_{1000}\,n$.

Zeit	Dichte	K
10,0 Min.	0,552	0,0174
16,5 „	0,744	0,0185
20,0 „	0,891	0,0166
25,0 „	0,900	0,0136
30,0 „	1,040	0,0141
40,0 „	1,277	0,0157
50,0 „	1,375	0,0151
60,0 „	1,403	0,0134
175,0 „	1,646	
∞ „	1,669	

$K = 0{,}01555$.

Die vor sechs Monaten erhaltenen Werte waren: $^1/_{500}\,n$ KBr $K = 0{,}0203$, $^1/_{1000}\,n$ KBr $K = 0{,}0280$, so daß die Empfindlichkeit in diesem Fall ungefähr auf die Hälfte zurückgegangen war. Dieses war für eine noch nicht geöffnete Schachtel der Fall, die in einem Schrank im Laboratorium aufbewahrt war.

Ferner für eine geöffnete Schachtel, die in einer Schieblade der Universität gelegen hatte:

Tabelle 9.

KBr $^1/_{500}\,n$ $K = 0{,}0203$.

Zeit	Dichte	K
10,0 Min.	0,513	0,0156
15,0 „	0,809	0,0195
20,0 „	1,002	0,0200
26,0 „	1,115	0,0185
30,0 „	1,174	0,0180
45,0 „	1,418	0,0184
60,0 „	1,560	0,0190
190,0 „	1,664	
3 Std.	1,664	

Mittel $K = 0{,}0189$.

Tabelle 9a.

KBr $^1/_{200}\,n$ $K = 0{,}0170$.

Zeit	Dichte	K
10,0 Min.	0,549	0,0149
15,0 „	0,835	0,0168
20,0 „	0,961	0,0163
25,0 „	1,119	0,0155
30,0 „	1,274	0,0161
40,0 „	1,461	0,0160
46,0 „	1,562	0,0164
60,0 „	1,688	0,0162
∞	1,895	

Mittel $K = 0{,}01603$.

In diesem Falle hat nur eine Reduktion von 5 % in der Geschwindigkeit stattgefunden.

Diese Messungen zeigen, daß sich die Entwicklungsgeschwindigkeit einer Platte mit der Zeit der Aufbewahrung vermindert. Es findet anscheinend eine langsame, nicht umkehrbare Veränderung in der Schicht statt, die durch Wärme und durch die Gegenwart von Gasen usw. beschleunigt wird. Wenn wir den Ausdruck für die Geschwindigkeit $K = \frac{\Delta}{\delta} \cdot a$ betrachten, so scheint es annehmbar, daß die Änderung

durch einen Einfluß auf Δ, den Diffusionskoeffizienten, hervorgebracht wird. Sie ist durchaus verschieden von derjenigen, die durch die sogenannten „härtenden“ Agentien verursacht wird, die die Entwicklungsgeschwindigkeit beeinflussen.

Es wird nur der absolute Wert, nicht aber die Geschwindigkeitsfunktion geändert.

Der Diffusionsweg δ. In seiner Arbeit über heterogene Reaktionen hat E. Brunner die Dicke der Diffusionsschicht durch elektrochemische Reaktionen gemessen und beispielsweise für die Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoësäure in Wasser 0,03 mm gefunden. Im allgemeinen war die Schicht von dieser Größenordnung, wurde aber durch stärkeres Rühren verringert.

In der photographischen Schicht muß der Diffusionsweg gleich der Tiefe des latenten Bildes plus einer kleinen Schicht auf der Gelatineoberfläche sein. Die erstere ist durch Rühren nicht zu verändern und die folgenden mikroskopischen Messungen zeigen, daß sie von ungefähr der gleichen Größenordnung ist, wie die von Brunner gefundenen Werte, nämlich etwa 0,02 bis 0,03 mm. Die äußere Schicht läßt sich durch Rotieren ändern, ist aber vermutlich nicht sehr groß, da schnelleres Rotieren nur einen sehr geringen Einfluß hat. Unglücklicherweise vermehrte sehr schnelles Rühren den Schleier recht erheblich und bewirkte ein Ineinanderfließen der Grenzen. Es zeigte sich, daß eine Geschwindigkeit von etwa 30 Umdrehungen in der Minute die Homogenität der Lösung auf der Grenze gegen die Oberfläche sicher gewährleistete.

Es muß bemerkt werden, daß die gesamte Masse und die Oberfläche des entwickelbaren Bildes bei der Entwicklung in der dünnen Diffusionsschicht der Gelatine liegt. Inwiefern dieses die Nernstsche Theorie für die Reaktionsgeschwindigkeit modifiziert, soll später betrachtet werden.

Manchmal wurde eine geringe Periodizität in der Entwicklungsgeschwindigkeit beobachtet, wie aus der Kurve ersichtlich ist.[1])

Bemerkung über den Schleier. Gewöhnlich wird bei Dichtemessungen der sogenannte „Schleier“ von der Gesamtdichte abgezogen. Diese ist die Dichte des in der Platte vorhandenen, durch Seitenlicht usw. entstandenen Schleiers. Für gewöhnlich wird eine besondere Ablesung an dem sogenannten Schleierstreifen gemacht; da aber unser Instrument für Differenzmessungen eingerichtet ist, so wird die „Schleier“ablesung von selbst subtrahiert und zwar von dem gleichen Teil der Emulsion wie die Exposition.

Aber die Formel $\frac{1}{t} \log \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K$ zeigt, daß man einen theoretischen Fehler macht, wenn man annimmt, daß der Schleier des nicht exponierten Streifens gleich dem des exponierten ist.

1) Vergl. W. Ostwald, Vorlesungen über Naturphilosophie, Leipzig, 1902. S. 274, 315, 362. Zeitschr. f. phys. Chem. **35.** 33 (1900). G. Bredig und J. Weinmayr, Zeitschr. f. phys. Chem. **42.** 601 (1903).

Denn setzt man $A + B = C$, als die Gesamtmasse des Bromsilbers, wo A gleich dem durch das Licht veränderten, B gleich dem unveränderten Bromsilber ist, so ist die Geschwindigkeit der Schleierbildung am Schleierstreifen $= (dD / dt)\, C = K(A + B)$ und am exponierten Teil der Platte gleich $(dD / dt)\, B = KB$.

Offenbar nimmt der Schleier im nicht exponierten Teil schneller zu als im exponierten. Es ist daher für photochemische Untersuchungen wünschenswert, eine Emulsion zu haben, die selbst bei unendlich langer Entwicklung keine größeren Schleierdichten gibt als 0,15 bis 0,2. Das war bei dieser Arbeit auch meist der Fall.

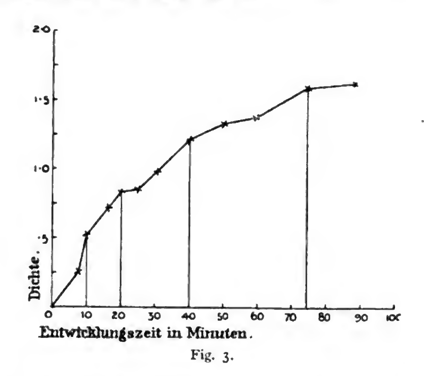


Fig. 3.

Gesetz der konstanten Dichteverhältnisse. Ein anderer aus der Entwicklungsformel gezogener Schluß ist das Gesetz der konstanten Dichteverhältnisse. Wenn eine Reihe von wachsenden Expositionen auf eine Platte gebracht wird, so daß jede Dichte in einem gleichen Verhältnis wächst, so ist das Verhältnis der Dichten für irgend zwei Expositionen konstant und unabhängig von der Entwicklungsdauer.

Hurter und Driffield zeigten, daß die Dichten in gewissem Umfange, wenn man eine in geometrischer Reihe zunehmende Anzahl von Expositionen auf eine Platte bringt, in arithmetischer Reihe wachsen. Für diese Periode der „genauen Expositionen" gilt die Gleichung:

$$D = \gamma \log E / i,$$

wo E die Exposition, i eine charakteristische Plattenkonstante, das sogenannte Beharrungsvermögen, und γ eine Konstante ist, die von der Entwicklung abhängig ist und der Entwicklungsfaktor genannt wird. Die Größen i und γ werden graphisch in folgender Weise ermittelt: die Dichten von neun aufeinander folgenden Expositionen werden als Ordi-

naten aufgetragen, und die Logarithmen der entsprechenden Expositionen als Abszissen. Die erhaltene Kurve ist innerhalb bestimmter Grenzen praktisch eine gerade Linie. Der Punkt, wo diese die Expositionsachse schneidet, liefert den $\log i$ und, wenn ϑ der Neigungswinkel ist, $\gamma = \operatorname{tang} \vartheta$. Analytisch kann man den Wert von γ folgendermaßen ableiten: für zwei Expositionen, E_1 und E_2, erhalten wir die Dichten D_1 und D_2, entsprechend den Gleichungen:

$$D_1 = \gamma \log E_1 / i \qquad \text{und} \qquad D_2 = \gamma \log E_2 / i$$

und, wenn wir i eliminieren,

$$\gamma = \frac{D_2 - D_1}{\log E_2 - \log E_1} = \frac{\Delta D}{\Delta \log E};^{1)}$$

γ ist daher unabhängig von der absoluten Exposition und nur abhängig von E_2 / E_1 und dieses Verhältnis ist durch das Sektorenrad[2] fixiert.

Um die Konstanz der Dichteverhältnisse zu prüfen, wurden zwei Platten zur Vermeidung von Fehlern durch Inkonstanz der Lichtquelle gleichzeitig im Sensitometer exponiert und verschieden lang entwickelt. Die Werte von γ wurden, wie beschrieben, aus den Kurven graphisch entnommen. Jede Platte erhielt 100 ccm Entwickler:

$$FeSO_4 \text{ Mol } 8{,}0 \text{ ccm} + K_2C_2O_4 \text{ Mol auf } 100 \text{ ccm}.$$

Die Logarithmen der Expositionen sind in willkürlicher Skala gegeben, wobei $\log E_0 = 1{,}0$ gesetzt ist, da der absolute Wert unwesentich ist. Eine Tabelle der Typen ist unten gegeben:

Tabelle 10.

$T_1 = 2$ Min.; $T_2 = 6$ Min.

Nr.	log E	Dichte T_1	Dichte T_2	Verhältnis D_1 / D_2
1	3,30	—	—	—
2	3,012	0,876	2,563	2,935
3	2,72	0,759	2,230	2,900
4	2,42	0,685	1,995	2,920
5	2,14	0,499	1,491	2,983
6	1,80	0,332	1,096	3,330
7	1,575	0,234	1,716	3,050
8	1,360	0,128	0,329	2,680
			Mittel	2,957

1) Oder $D = \gamma \frac{\log E}{i}$, woraus $\gamma = \frac{dD}{d \log E}$.

2) Wegen Kalibrierung des Sektorenrades siehe l. c. p. 2 und diese Zeitschr. **2.** 303 (1904).

Weitere Resultate, gekürzt.

Reihe				
Reihe II.	$R = 1{,}465.$	Mittl. Entw. $= \pm\, 0{,}04.$	$T_1 =$ 6 Min.	
			$T_2 =$ 120 „	
„ III.	$R = 2{,}21.$	„ „ $= \pm\, 0{,}04.$	$T_1 =$ 2 „	
			$T_2 =$ 4 „	
„ IV.	$R = 1{,}49.$	„ „ $= \pm\, 0{,}05.$	$T_1 =$ 8 „	
			$T_2 =$ 120 „	
„ V.	$R = 1{,}353.$	„ „ $= \pm\, 0{,}032.$	$T_1 =$ 5 „	
			$T_2 =$ 10 „	
„ VI.	$R = 1{,}48.$	„ „ $= \pm\, 0{,}05.$	$T_1 =$ 10 „	
			$T_2 =$ 120 „	

Umfang der Exposition 1—250,
Umfang der Entwicklung 2 Min. bis 2 Stdn.

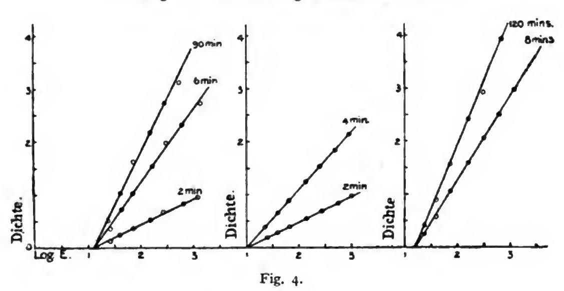


Fig. 4.

Die Verhältnisse der Dichten sind für verschiedene Expositionen bei Benutzung eines Entwicklers ohne Bromid von der Entwicklungsdauer unabhängig.

Diese Tabellen und die Kurven zeigen, daß die Dichteverhältnisse und Werte von i für Änderungen in der Entwicklungsdauer von 2 Min. unbeeinflußt sind. Jede Dichte wächst im direkten Verhältnis mit der Zeit, eine Tatsache, die in der vorausgesetzten Theorie der Entwicklung ihre rationelle Erklärung findet.

Für den geradlinigen Teil der Exposition gilt die Gleichung $D = \gamma(\log E - \log i)$ und für eine einzelne Dichte ist der Ausdruck in den Klammern eine Konstante. Der Entwicklungsfaktor γ ist daher der Dichte D streng proportional, und da

$$D = D_\infty (1 - e^{-Kt})$$

ist, so ist

$$\gamma = \gamma_\infty (1 - e^{-Kt}),$$

wo $\gamma = \gamma$ bei der Zeit t und $\gamma_\infty = \gamma$ bei unendlicher Entwicklung ist; das gibt die Beziehung zwischen γ und der Entwicklungsdauer.

Die folgenden Tabellen zeigen die Gültigkeit des Ausdrucks für verschiedene Plattensorten:

Tabelle 11.

Zeit	Entwicklungsfaktor γ	$\frac{1}{t} \log_{10} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$
2,0 Min.	0,50	0,0460
2,5 „	0,73	0,0562
4,0 „	1,08	0,0572
5,0 „	1,33	0,0608
6,0 „	1,47	0,0578
8,0 „	1,77	0,0602
10,0 „	1,91	0,0541
15,0 „	2,17	0,0480
∞	2,67	
		Mittel 0,0550

Tabelle 12.

Zeit	γ	$K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$
2,0 Min.	0,684	0,0495
2,5 „	0,840	0,0500
4,0 „	1,23	0,0500
5,0 „	1,63	0,0470
8,0 „	1,90	0,470
∞	3,40	
		Mittel 0,0487

Das zeigt, daß sich sowohl γ_∞ als auch K für verschiedene Darstellungen ändert; für den gleichen Entwickler sind γ_∞ und K charakteristische Entwicklungskonstanten der Emulsion.

Der Faktor γ ist in der praktischen Photographie von großer Bedeutung, da er ein Maß für die Gradation oder den Grad des Kontrastes im Negativ ist.

Einfluß der Konzentration auf γ. Wie man erwarten konnte, ist er einfach der, daß die Zeit, die zur Erreichung eines gegebenen Faktors nötig ist, der Konzentration des Eisenoxalats umgekehrt proportional ist.

So für $^1/_{12,5}\ n$ und $^1/_{25}\ n$ Eisenoxalat:

$n/25$	5,0 Min.	$\gamma = 0,73$
$n/12,5$	2,5 „	$\gamma = 0,72$
$n/25$	10,0 „	$\gamma = 1,54$
$n/12,5$	5,0 „	$\gamma = 1,59$

In einem Umfang von $^1/_5\ n$ bis $^1/_{40}\ n$:

A) $^1/_5\ n$ . . . . 1,5 Min.
B) $^1/_{10}\ n$ . . . . 3,0 „
C) $^1/_{20}\ n$ . . . . 6,0 Min.
D) $^1/_{40}\ n$ . . . . 12,0 „

Tabelle 13.

E	log E	D_A	D_B	D_c	D_D	Mittel D
304,5	2,48	—	1,358	1,440	1,446	1,414
154,8	2,19	1,302	1,248	1,278	1,270	1,274
78,0	1,89	1,094	1,114	1,104	1,120	1,108
40,6	1,61	0,892	0,892	0,902	0,850	0,884
18,8	1,26	0,604	0,688	0,676	0,608	0,644
11,1	1,05	0,422	0,436	0,428	0,358	0,414
6,72	0,83	—	0,244	—	—	0,244

Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist der Konzentration des Eisenoxalats proportional. Die Größe γ_∞, d. h. der Grenzwert der Platte von γ, ist von großer Bedeutung. Sie drückt die schließliche Deckkraft der Platten zahlenmäßig aus und gibt ein Maß der Qualität in Zahlen ausgedrückt, die bisher nur durch Ausdrücke wie „harte", „weiche" und „flaue" Platten usw. bezeichnet werden konnte. γ_x ist der photometrischen Konstante des reduzierten Silbers proportional und ändert sich daher in geringem Betrage mit dem Entwickler, mehr aber mit der Herstellung der Halogensilberemulsion.

Die praktische Bestimmung von γ_x und D_x ist in manchen Fällen mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft. Wenn γ_x sehr groß ist, so sind die schließlichen Dichten schwer zu messen, da viele Handelsplatten, besonders die empfindlichen, bei längerer Entwicklung stark schleiern. Da das Gleichgewicht theoretisch erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird, so ist nach sehr langer Entwicklung nur eine angenäherte Bestimmung möglich. Die von Ostwald[1]) angegebene Methode zur Berechnung des Endresultats wurde zur Kontrolle der Resultate benutzt.

Auf die folgende Methode zur Bestimmung von γ_x und K aus gleichzeitig erhaltenen Werten von γ und t hat uns Herr Dr. L. N. G. Filon aufmerksam gemacht: Schreiben wir die Gleichung:

$$\frac{1}{t} \log_e \frac{\gamma_x}{\gamma_x - \gamma} = K$$

in der Form

$$\gamma = \gamma_x \left(1 - e^{-Kt}\right)$$

und nehmen wir γ_1 und γ_2 so, daß $t_2 = 2t_1$ ist, so erhalten wir

$$\gamma_1 = \gamma_x \left(1 - e^{-Kt_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

$$\gamma_2 = \gamma_x \left(1 - e^{-Kt_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

und bekommen aus (a) und (b), wenn wir $e^{-Kt_1} = x$ setzen

1) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. 2. Aufl. 2. Teil. Bd. 2. S. 210.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{1 - x}{(1 - x^2)} = \frac{1}{1 + x} = \frac{1}{1 + e^{-Kt_1}},$$

$$\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_1} = e^{-Kt_1}, \qquad \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} = e^{Kt}$$

und

$$\frac{1}{t} \log_e \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} = K.$$

Diese Gleichung liefert uns K, woraus wir durch Substitution γ_∞ erhalten; es muß aber bemerkt werden, daß der Ausdruck nur gilt, wenn γ_2 / γ_1 annähernd $< 0{,}8$ ist, d. h. wenn der tangentiale Teil der Kurve vorliegt.

Vergleich der Entwickler. Mit Hilfe der γ-Formel läßt sich die Wirksamkeit verschiedener Entwickler gegeneinander vergleichen. Die folgenden Resultate geben einen Vergleich zwischen Eisenoxalat, Fluorid und Citrat.

Eisenfluorid. Die Benutzung dieses Salzes war durch die Arbeit von R. Peters über das Reduktionspotential von Eisensalzen nahegelegt worden. R. Luther erklärt die Tatsache, daß gewöhnliche Eisensalze — Fe''R — wie $FeSO_4$ nicht entwickeln, als eine Folge der durch die Ferriionen verursachten umgekehrten Reaktion. Peters hat nun aber gezeigt, daß die elektromotorische Kraft einer Eisenkette durch Zusatz von löslichen Fluoriden sehr stark zunimmt, infolge der Tatsache, daß Eisenfluorid, Fe'''Fl_3, nur wenig dissoziiert ist, und ferner ein komplexes Ferrifluoridion gebildet wird; beides bedingt eine Verminderung der Ferriionen. Wir fanden, daß eine $^1/_{10}$ n Lösung von $FeSO_4$ in einem Überschuß von KFl nur langsam entwickelt. Bei längerer Entwicklung löste sich die Schicht von der Platte ab, so daß Celluloidfilms benutzt werden mußten.

Der Entwickler wurde durch Mischen von $FeSO_4$- und NaFl-Lösungen hergestellt, da das Natriumdoppelsalz löslicher zu sein scheint als das Kaliumsalz. Die Lösungen waren fast farblos.

Tabelle 14.

Eisenoxalat $^1/_{10}$ n.

Temperatur 13° C.			Temperatur 20° C.		
Zeit	γ	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$	Zeit	γ	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$
3,0 Min.	0,64	0,056	2,0 Min.	0,49	0,062
6,0 „	1,13	0,060	4,0 „	1,01	0,076
8,0 „	1,39	0,064	7,0 „	1,35	0,071
∞	2,00		8,0 „	1,49	0,074
			∞	2,00	
	Mittel $K = 0{,}060$			Mittel $K = 0{,}071$	

$\gamma_\infty = 2{,}00$, Mittelwert nach Filons Ausdruck.

Die Versuche mit Eisenfluorid zeigten, daß das Gesetz der Konstanz des Beharrungsvermögens mit der Entwicklungsdauer auch hier gilt. Der Kürze halber sollen nur die γ-Werte gegeben werden.

Tabelle 15.

$^1/_{10}$ *n* Eisenfluorid.

Temperatur 13° C.			Temperatur 20° C.		
Zeit	γ	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty-\gamma}$	Zeit	γ	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty-\gamma}$
45,0 Min.	0,50	0,0028	15,0 Min.	0,204	0,0030
90,0 „	1,00	0,0033	60,0 „	895	0,0043
135,0 „	1,35	0,0036	90,0 „	1,22	0,0045
280,0 „	1,72	0,00303	120,0 „	1,36	0,0041
∞ „	2,00		∞ „	2,00	
	Mittel $K = 0{,}0032$			Mittel $K = 0{,}0043$	

Daraus zum Vergleich die Resultate:

Temperatur	K Eisenoxalat	K Eisenfluorid	Verhältnis
13° C.	0,060	0,0032	18,7
20° C.	0,071	0,0043	16,5

Das zeigt, daß Eisenfluorid einen etwas höheren Temperaturkoëffizienten hat als Eisenoxalat.

Eisencitrat. Dieses ist für Chlorsilberplatten ein guter Entwickler, entwickelt aber Bromsilberplatten sehr langsam. Für die benutzten Platten war $\gamma_\infty = 3{,}40$ und K für Eisenoxalat bei 20° C. = 0,0487.

Es wurde auch hier gefunden, daß das Dichteverhältnis und das Beharrungsvermögen unabhängig von der Entwicklungsdauer ist. Für die Geschwindigkeit ergab sich bei 20°:

Tabelle 16.

$^1/_{10}$ *n* Eisencitrat.

Zeit	γ	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty-\gamma}$
60,0 Min.	0,474	0,0011
120,0 „	0,720	0,0009
240,0 „	1,40	0,00096
∞ „	3,40	
		Mittel $K = 0{,}0010$

Hieraus ergibt sich folgende Tabelle der relativen Wirksamkeiten bei 20° C.:

Entwickler	Wirksamkeit = K
Eisencitrat	1,00
Eisenfluorid	2,95
Eisenoxalat	48,7.

Über die Theorie der Entwicklung. Beim Eisenfluoridentwickler ist das Reduktionsmittel höchst wahrscheinlich das Eisenion, $Fe^{\cdot\cdot}$, dessen Konzentration ziemlich groß ist. Beim Eisencitrat ist es ein komplexes Eisencitration. Nun ist bei der Diffusiontheorie der große Unterschied in der beobachteten Geschwindigkeit schwer zu erklären; insbesondere sollte sich das bewegliche Eisenion als wirksames Reduktionsmittel erwiesen haben. Möglicherweise haben wir es noch mit dem Einfluß von freien Ferriionen auf die Reduktionsgeschwindigkeit zu tun, obwohl ihre ursprüngliche Konzentration in Eisenfluoridlösungen außerordentlich klein ist, da die durch die Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag_{(met)}$ gebildeten Ferriionen, sofort durch die Ionengleichgewichte $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Fe' \rightleftarrows FeFl_3$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,F' \rightleftarrows FeFl_6'''$ entfernt werden sollten.

Die Einwirkung von Bromiden zeigt indessen, daß unter gewissen Umständen die wirkliche chemische Reaktion die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion beeinflussen kann. Obgleich im allgemeinen Ionenreaktionen — und als solche müssen wir doch die Entwicklung auffassen — mit praktisch unmeßbarer Geschwindigkeit verlaufen, so ist es doch möglich, einige zu verfolgen, in denen die Ionenkonzentration sehr gering ist.[1]) Bei der Entwicklung von Bromsilber kann die Konzentration das Löslichkeitsprodukt von AgBr nicht überschreiten, so daß die größtmögliche Konzentration der Silberionen sehr klein ist. Außerdem ist die unbekannte Natur und der Einfluß des sogenannten latenten Bildes auf die Reaktion nicht in Rechnung gezogen.

In einer Kritik der Nernst-Brunnerschen Theorie hat M. Bodenstein[2]) auf das Vorhandensein eines hohen Temperaturkoëffizienten als Kriterium für die Entscheidung, ob die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen durch den Diffusionsprozeß oder die chemische Reaktion bedingt ist, hingewiesen. Es ist im Laufe der vorliegenden Arbeit ein Studium des Temperatureinflusses, des Einflusses von löslichen Bromiden, der Umkehrbarkeit der Reaktion und der mikroskopischen Verhältnisse bei der Entwicklung und der Exposition vorgenommen worden, ferner sind auch Versuche über die Natur des latenten Bildes und seine Zerstörung angestellt worden und wir hoffen die Ergebnisse in Kürze veröffentlichen zu können.

Die hier vorliegende Arbeit zeigt, daß die Entwicklung quantitativ studiert werden kann, und bringt sie mit allgemeinen physiko-chemischen Forschungen in Einklang.

---

1) Vergl. Donnan und Le Rossignol, Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kaliumferricyanid und Jodid in neutraler Lösung. Journ. chem. soc. **1903.** 703.

2) Z. phys. Chem. **49.** 42. 1904.

Zusammenfassung der Resultate. 1. Es ist eine genaue quantitative Methode zur Inangriffnahme photographischer Fragen beschrieben worden. Es ist gezeigt worden, daß die Dichte $D = -\log T$ genau proportional der Masse Silber ist, wenn T die optische Transparenz des Silberniederschlags bei den photographischen Prozessen ist.

2. Aus Betrachtungen über die Zunahme der Dichte während der Entwicklungsdauer und über die Theorie heterogener Reaktionen hat sich ergeben, daß die Gleichung $\frac{1}{t} \log \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K$ die Reaktion darstellt, das wurde experimentell bestätigt. Wir haben gezeigt, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit hauptsächlich von dem Verhältnis der Diffusion zu dem belichteten Haloïd abhängt. In Übereinstimmung damit ist die durch die obige Konstante gemessene Geschwindigkeit erstens der Konzentration des Reduktionsmittels direkt proportional, wird zweitens durch das Alter und die Beschaffenheit der Platte beeinflußt und wird drittens durch Zusatz von löslichen Bromiden reduziert, aber nicht in dem Verhältnis, das eintreten würde, wenn die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion $Ag^{\cdot} + R'' = Ag_{met} + R'$ allein gemessen würde.

3. Das aus der obigen Theorie entwickelte Gesetz der konstanten Dichteverhältnisse bei verschiedenen Expositionen wurde experimentell bestätigt.

4. Es ist gezeigt worden, daß der Entwicklungsfaktor γ in der sensitometrischen Gleichung $D = \gamma \log E / i$ durch dieselben Gesetze beherrscht wird wie eine einzelne Dichte. Es sind mit Hilfe der Gleichung $\frac{1}{t} \log \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma} = K$ Methoden zum Berechnen und Kontrollieren von γ gegeben worden.

Mit Hilfe dieses Ausdruckes sind die Geschwindigkeiten beim Eisenoxalat, Fluorid und Citrat verglichen worden, deren relativen Werte für K bei $^1/_{10}\, n$ Konzentration 0,0487, 0,003 und 0,001 sind; es sind die hier auftretenden Anomalien und die Theorie der Entwicklung erörtert worden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, zum Schluß Herrn Prof. Sir William Ramsay, F. R. S., für sein Interesse und seinen Rat bei der Untersuchung, sowie auch den Herren Dr. F. G. Donnan und Dr. M. W. Travers, F. R. S., für ihre zahlreichen Ratschläge und für ihre Anteilnahme unseren Dank auszusprechen.

Bericht über den Kongreß der internationalen Vereinigung zur Förderung des Sonnenstudiums.

Auf Anregung von G. E. Hale hat sich im vorigen Jahre eine internationale Vereinigung gebildet, welche sich die Aufgabe gestellt hat, die Untersuchung der Sonne nach allen Richtungen hin zu fördern. Eine Anzahl von Akademien und anderen gelehrten Gesellschaften hat

Ausschüsse von solchen Mitgliedern gebildet, die sich für diese Fragen interessieren, jeder Ausschuß hat einen Vorsitzenden gewählt, und diese sollen sich alle zwei Jahre versammeln und beraten; doch steht es jedem einzigen Mitgliede frei, an den Beratungen teilzunehmen.

Die erste ordentliche Versammlung derart fand in diesem Jahre in Oxford vom 27.—29. September statt, und über ihre Resultate möchte ich kurz berichten.

Was zunächst die äußeren Verhältnisse betrifft, so konnte gewiß kein besserer Ort gewählt werden; die ideale Gastfreiheit der englischen Colleges ist bekannt; so waren diesmal fast alle Gäste in den ebenso behaglichen wie eindrucksvollen Räumen von New College untergebracht und fanden ihre Mahlzeiten in der schönen hall desselben. Keiner der Teilnehmer wird die Abendstunden nach dem dinner vergessen, die man in einem wunderschönen Raum um einen großen Kamin versammelt zubrachte, wobei der Portwein kreiste, nach alter Sitte an dem Kamin durch eine Art kleiner Drahtseilbahn vorbeibefördert. In den wissenschaftlichen Gesprächen hier ist manche Beziehung geknüpft und manche Frage angeregt worden, die Jahre überdauern und Frucht tragen wird.

Auch die Sitzungen fanden in einem Raume des College statt. Reicher Dank gebührt den Mitgliedern des College für diese Gastfreiheit, und dem Oxforder Astronomen Prof. Turner, der sie vermittelte, und der während des ganzen Kongresses für das Behagen jedes Teilnehmers in unübertrefflich liebenswürdiger Weise besorgt war. Ebenso hat sich der Vorsitzende des Arbeitsausschusses, Prof. Schuster, durch die vortreffliche Vorbereitung der in den Sitzungen zu behandelnden Fragen das größte Verdienst um den guten Erfolg erworben; ohne das hätte die Gefahr sehr nahe gelegen, daß bei der Überfülle von Stoff und den vielfach sich widersprechenden Ansichten die Debatten uferlos und erfolglos geblieben wären.

Von den Teilnehmern, im ganzen etwa 30, seien hier nur einige wenige genannt: Janssen, Deslandres, Fabry, Perot aus Frankreich, Hale, Campbell aus den Vereinigten Staaten, Wolfer aus der Schweiz, Cirera aus Spanien, Julius aus Holland, Angström aus Schweden, Weiss aus Österreich, Belopolski aus Rußland. England war naturgemäß am reichlichsten vertreten, ich nenne nur noch Lockyer, Christie, Newall. Aus Deutschland war nur ich anwesend.

Die Arbeiten des Kongresses betrafen zunächst die Statuten der Vereinigung, die — vorher gut durchgearbeitet — ohne wesentliche Veränderung in einem Nachmittag erledigt wurden. Für die wissenschaftliche Diskussion waren vier Gebiete ausgewählt worden, welche zunächst in Angriff genommen werden sollen. Auch für sie war vorgearbeitet, indem eine große Anzahl von Spezialisten ihre Meinungen schriftlich geäußert hatte, die gedruckt verteilt waren.

Die erste Frage betraf Neubestimmung von Normalen für Wellenlängen. Hier herrschte allgemeine Übereinstimmung aller Anwesenden; es wurde beschlossen: 1. Die absolute Wellenlänge einer bestimmten Spektrallinie soll allen Messungen zugrunde gelegt werden. Welche Linie das ist, ist vorläufig nicht präzisiert, aber die Meinung aller An-

wesenden war, daß es nur die rote Cd-Linie nach der Messung von Michelson sein könne. Fabry und Perot sind mit einer neuen absoluten Bestimmung dieser Linie beschäftigt; es ist kaum zu zweifeln, daß dadurch das Resultat von Michelson und Benoît bestätigt werden wird. — 2. Durch irgend eine Interferenzmethode sollen Normalen zweiter Klasse relativ zu der Hauptnormale ermittelt werden. Sie sollen dem Bogenspektrum entnommen werden, in erster Linie dem des Eisens, in zweiter dem des Titans. Die Linien sollen in Abständen von höchstens 50 A.E. liegen, und sie sollen von mindestens zwei unabhängigen Beobachtern gemessen werden. Ames in Baltimore und Fabry und Perot haben sich zu diesem Teil der Arbeit erboten, aber es ist zu hoffen, daß sich auch noch andere daran beteiligen. — 3. An die Normalen zweiter Klasse sollen solche dritter Klasse angeschlossen werden, welche in Abständen von je 5—10 A.E. liegen; sie können durch Interpolation im Gitterspektrum erhalten werden und sind auch durch mindestens zwei unabhängige Beobachter zu messen. — 4. Es wird eine Kommission zur Ausführung dieser Arbeiten gewählt; sie besteht aus den Herren: Ames, Fabry und Perot, Michelson und mir; ich bin zum Vorsitzenden derselben gewählt. Da die Arbeiten zum Teil schon im Gange sind, hoffen wir, in zwei Jahren die Aufgabe beendigt zu haben.

Ebenso glatt wurde eine zweite Frage erledigt, die Messung der Sonnenstrahlung. Man war einig, daß das Instrument von Angström das zweckmäßigste sei, daß es möglichst allgemein angewandt und andere damit verglichen werden sollten. Auch hier wurde eine Kommission gewählt, mit Angström als Vorsitzendem, welche genaue Arbeitspläne ausarbeiten und ihre Ausführung in die Wege leiten soll.

Zwei weitere Kommissionen sollen dasselbe für die Anwendung des Spektroheliographen und für die spektroskopische Untersuchung der Sonnenflecken tun. Für diese Gebiete machten sich Meinungsverschiedenheiten geltend, so daß eine sofortige Beratung im Plenum nicht zweckmäßig erschien; es wurde daher ein Ausschuß mit der vorbereitenden Besprechung beauftragt. Seine Vorschläge fanden dann im Plenum ziemlich allgemeine Billigung und führten zur Einsetzung der genannten Kommissionen, melche detaillierte Arbeitspläne liefern sollen.

Man kann wohl sagen, daß der Kongreß durchaus erfolgreich verlaufen ist. In einigen Fragen ist allgemeines Einverständnis erzielt und sind bestimmte Wege klar vorgezeichnet; in anderen ist das noch nicht gelungen, aber durch persönliche Aussprache der Weg zum gleichen Ziele geebnet. Für den nächsten Kongreß ist das Jahr 1907 bestimmt und Meudon bei Paris als Versammlungsort gewählt worden.

H. Kayser.

(Eingegangen am 13. Oktober 1905.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Eilhard Wiedemann und **Hermann Ebert,** Physikalisches Praktikum. 5. verbesserte und vermehrte Auflage. 590 S. mit 366 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig (Fr. Vieweg & Sohn), 1904.

Die vorliegende Neubearbeitung des allbekannten vortrefflichen Hand- und Hilfsbuchs für physikalische und physikalisch-chemische Messungen schließt sich im großen und ganzen den früheren Auflagen an. Wie aber die Verf. bei jeder früheren Ausgabe bemüht gewesen sind, das Buch zu einem umfassenden, modernen Leitfaden zu gestalten, so ist auch die fünfte Auflage in zahlreichen Kapiteln bereichert und ergänzt, so daß keine der wichtigeren Meßmethoden, welche die physikalische Forschung der letzten Jahre geschaffen hat, in der Sammlung fehlt. Daß die Verf. ihre schönen, die einzelnen Abschnitte einleitenden Erklärungen mit eben derselben Liebe behandelt haben, wie die Anweisungen zur Ausführung der Messungen, die zahlreiche wertvolle praktische Hinweise enthalten, wird Lehrern wie Schülern gleich willkommen sein. Auch die neu eingefügten historischen Daten wie die rechnerischen Anleitungen im Anhang stellen eine schätzenswerte Bereicherung des Werkes dar.

Uns interessiert naturgemäß am meisten das Kapitel „Optik“ und in diesem die Abschnitte „Photometrie“, „Spektralanalyse“ und „Spektrophotometrie“. Die photometrischen Anleitungen umfassen außer den allgemeinen Besprechungen der Grundgesetze und Apparate die Methoden zur Vergleichung zweier Lichtquellen, zum Vergleich der Lichtmengen, welche ein Flachbrenner nach verschiedenen Seiten aussendet, die Beziehungen zwischen Gaskonsum und Lichtstärke, und die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten auf photometrischem Weg. Mit höchst erfreulicher Ausführlichkeit und Vollständigkeit ist der Abschnitt „Spektralanalyse“ behandelt; nach der Einleitung, welche die Charakterisierung der einzelnen Spektraltypen, die Strahlungsgesetze und die Beschreibung der spektroskopischen Hilfsmittel enthält, werden die wichtigsten Methoden zur Eichung eines Apparates sowie die Methoden zur Untersuchung von Flammen-, Funken- und Vakuumspektren beschrieben. Die ultravioletten Spektren erfahren eine besondere Berücksichtigung; sodann folgt eine Anleitung zur Ausführung einer spektroskopischen Analyse.

Ein umfangreicher Teil befaßt sich mit den Absorptionsspektren, ihrer Bedeutung und ihrer Verwendung bei analytischen Arbeiten; auch einige Übungsbeispiele zur Farbenlehre fehlen nicht. Schließlich folgt eine Besprechung des Sonnenspektrums und des Kirchhoffschen Satzes.

Der Ref. möchte der Hoffnung Ausdruck verleihen, daß die vorzüglichen Ausführungen der Verf. über Spektralanalyse dazu beitragen mögen, den spektroskopischen Methoden im physikalischen und besonders im chemischen Unterricht etwas mehr Achtung und Berück-

sichtigung zu sichern, als sie bisher meistens gefunden haben. In Anbetracht der großen Bedeutung, welche spektralanalytische Arbeiten für den Analytiker, den Mineral- und Hüttenchemiker, den Organiker, bes. den Farbstoff- und Textilchemiker, und auch den Photochemiker haben, scheint dem Berichterstatter ein sich auf 1—2 Arbeitstage im physikalischen Praktikum und auf einige bei der qualitativen chemischen Analyse ausgeführte Proben beschränkender spektroskopischer Unterricht keine genügende Ausbildung zu geben. Und eingehender wird die Spektralanalyse nur an wenigen Hochschulen berücksichtigt.

Auf die übrigen Kapitel des vorliegenden Werkes einzugehen, muß sich der Ref. versagen. — Wiedemann-Eberts Praktikum wird auch in der neuen Bearbeitung zu den Büchern gehören, welche die unentbehrlichen Ratgeber und Freunde der Physiker wie der Chemiker ausmachen. Karl Schaum.

Rudolf Schenck. Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. (8⁰. 159 S. mit 86 Textfiguren. Leipzig 1905. W. Engelmann.)

Die interessanten und vielumstrittenen Untersuchungsergebnisse an den kristallinischen Flüssigkeiten gehören zwar nicht als solche dem Rahmen dieser Zeitschrift an, doch haben photophysikalische und besonders photographische Studien in solch hohem Maße zur Behandlung des Problems beigetragen, daß eine Anzeige des vorliegenden Buches an dieser Stelle gerechtfertigt ist. Es handelt sich bei dem noch in jüngster Zeit auf Versammlungen und in der Fachpresse mit großer Energie und mit vielem Scharfsinn geführten Streit um die Frage: Sind die eigentümlichen trüben und doppelbrechenden Flüssigkeiten homogen und chemisch einheitlich, gibt es also flüssige chemische Individuen mit Kristalleigenschaften, oder stellen diese Gebilde Emulsionen bezw. Suspensionen dar, deren Trübung und Doppelbrechung der Inhomogenität zuzuschreiben sind?

Der Verf., dem wir die vortreffliche theoretische wie experimentelle Bearbeitung des Problems vom physikochemischen Standpunkt aus verdanken, gelangt in der vorliegenden klaren und umfassenden Schrift, die auch manche noch nicht anderweitig publizierte Ergebnisse enthält, zu dem nämlichen Schluß wie Otto Lehmann, der eine sehr gründliche und vielseitige optische Untersuchung der kristallinischen Flüssigkeiten ausgeführt hat, nämlich zu der Auffassung, daß diese Gebilde völlig einheitliche flüssige Systeme mit Kristalleigenschaften darstellen. Von den zahlreichen Beweisen, welche der Verf. auf Grund seiner Experimentaluntersuchungen gegen die Emulsionstheorie vorbringt, seien nur wenige hervorgehoben: Mit dem Klarwerden der kristallinischen Flüssigkeiten (bei ihrem „Schmelzpunkt“) ist eine sprungweise Änderung zahlreicher physikalischer Konstanten verknüpft, was bei Emulsionen nicht der Fall sein kann; andererseits zeigen jene Systeme — im Gegensatz zu Emulsionen — bei der Abkühlung keine Verstärkung der Absorption bezw. Trübung.

Höchst bedeutungsvoll für den Entscheid der Streitfrage erscheinen

ferner die Ergebnisse der besonders von Otto Lehmann ausgeführten mikroskopischen bezw. mikrophotographischen Untersuchungen, über die der Verf. in anschaulicher Weise an der Hand von instruktiven photographischen Reproduktionen berichtet. Wer die höchst eigenartigen Bilder, welche Tröpfchen kristallinischer Flüssigkeiten in polarisiertem Licht zeigen, eingehend studiert, wird nach Ansicht des Ref. zu der Überzeugung kommen müssen, daß man es mit Kristallindividuen zu tun hat, und nicht mit heterogenen Systemen. Überhaupt will es dem Berichterstatter scheinen, als ob ein gründliches okulares und photographisches Studium der kristallinischen Flüssigkeiten mit Hilfe des vortrefflichen Lehmannschen Polarisationsmikroskops für jeden Interessenten von größtem Werte sei; beispielsweise sind schon die einfachen Untersuchungen der Umwandlungserscheinungen zwischen festen und flüssigen kristallinischen bezw. amorphen Formen sehr lehrreich; der Ref., dem es bei Gelegenheit der Düsseldorfer Naturforscher-Versammlung vergönnt war, bei einem Vortrag über Polymorphismus u. a. derartige Erscheinungen an kristallinischen Flüssigkeiten zu demonstrieren, konnte schon dadurch mehrere frühere Anhänger der Emulsionstheorie bekehren.

Diejenigen Forscher, welche die Existenz homogener kristallinischer Flüssigkeiten bestreiten, sind vorwiegend durch die, übrigens vom Verf. keineswegs unterschätzte Schwierigkeit, die eigenartige Struktur jener Systeme zu erklären, zu ihrer Auffassung geführt worden. Schenck bespricht am Schluß seiner Monographie die besonders von O. Lehmann und von E. Riecke diskutierten Erklärungsmöglichkeiten. — Auf das reichhaltige weitere, in dem vorliegenden Buch besprochene Material kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Soviel ist gewiß: Schencks Monographie ist für Anhänger und Gegner der darin vertretenen Anschauungen ein unentbehrlicher Führer auf dem strittigen Gebiet; wer in der Frage sine ira et studio miturteilen will, muß die in jenem Buch niedergelegten Ergebnisse und Auffassungen eingehend studiert haben. Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Die optische Anstalt C. P. Goerz, A.-G., Berlin-Friedenau, gewährte ihrer gesamten Arbeiterschaft (ca. 1200 Mann) vom 18. bis 25. September Erholungsurlaub bei voller Lohnzahlung. — Die Firma hat ein weiteres Fabrikgebäude errichtet, das demnächst in Betrieb genommen wird.

Second American Photographie Salon 1905/06. Prospekt. Präsident: Curtis Bell, 558 Fifth Avenue, New York City.

Velox-Papier. Prospekt. Hauptverkaufsstellen: Max Blochwitz, Dresden-A., und Kodak, G. m. b. H., Berlin SW.

Die Neue Photographische Gesellschaft, A.-G., Steglitz-Berlin, hat ein Spezialatelier für Farbenphotographie eröffnet. Der Kaiser ließ sich kürzlich die auf seine Veranlassung ausgeführten farbigen Innenaufnahmen des Schlosses durch Herrn Generaldirektor A. Schwarz vorlegen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 9.

Über die Natur des latenten Lichtbildes.

Von Josef Maria Eder.

(Mit 5 Textfiguren.)

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIV. Abt. IIa. Juli 1905.

Die Natur des latenten Lichtbildes auf Halogensilber, welches sich durch photographische Entwickler hervorrufen läßt, ist trotz mannigfaltiger Untersuchungen nicht sichergestellt. Die sogenannte *Subhaloidtheorie*, welche vor einem halben Jahrhundert zuerst aufgestellt,[1]) dann wiederholt in Zweifel gezogen und von mir neuerdings an verschiedenen Stellen verteidigt wurde,[2]) hat wohl die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Man nimmt an, daß das Bromsilber (AgBr) auch bei sehr kurzer Belichtung ein kleines Quantum (y) Brom verliert, so daß eine oder (wie ich annehme) mehrere Arten von Silbersubbromid Ag_xBr_{x-y} von unbekannter atomistischer Zusammensetzung sich bilden;[3]) Luther vermutet die Entstehung eines einzigen Subhaloids von Halbbromsilber (Ag_2Br) oder Halbchlorsilber (Ag_2Cl) und ist der Ansicht, daß sowohl das im Lichte direkt sichtbar geschwärzte als das latente Lichtbild eine identische Bildsubstanz (Ag_2Br resp. Ag_2Cl) in kleineren oder größeren Mengen enthalten; Luther hielt die Entstehung fester Lösungen zwischen Ag_2Br und AgBr für unwahrscheinlich,[4]) während nach anderen Angaben (Carey Lea, E. Baur,[5]) Günther[6]) das im Lichte veränderte Chlorsilber (resp. Bromsilber) als feste Lösung von Chlorsilber und Halbchlorsilber aufgefaßt wird, welche zu festen Phasen zusammentreten und mit zunehmender Belichtung kontinuierlich stärker geschwärzte Produkte geben.

Wir wollen zunächst festhalten, daß alle diese Theorien die Ent-

1) Choiselat und Ratel nahmen 1843 die Entstehung von Silbersubjodid im latenten Daguerreschen Lichtbild an (Eders Ausf. Handb. d. Phot. II. 2. Aufl., p. 111).

2) Eders Jahrb. f. Phot. 1900. p. 80.

3) Vergl. Eders Ausf. Handb. d. Phot. III. 5. Aufl. p. 72.

4) Zeitschr. für phys. Chemie. Bd. **30**. p. 680.

5) Ibid. Bd. **45**. p. 618.

6) Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber (Abh. d. naturh. Ges. Nürnberg. 1904. Bd. **15**).

stehung irgend eines Subhaloids bei der Belichtung annehmen, wobei jedoch die Bromabspaltung im latenten Lichtbilde stets so gering ist, daß sie sich der Wägung entzieht. Im Gegensatz zu der Subhaloidtheorie wurde die Meinung geäußert, daß im latenten Lichtbilde die Reduktion des Silberhaloids bis zu metallischem Silber geführt werden kann, eine Ansicht, welche zuerst Arago[1]) geäußert und später Abegg[2]) in seiner „*Silberkeimtheorie*" neuerdings in Diskussion gestellt hatte, die nunmehr aber kaum noch Anhänger hat, weil sie die photographischen Entwicklungsphänomene nicht gut zu erklären vermag.

Eine andere Theorie, die *Strukturtheorie* des latenten Lichtbildes, nimmt keinerlei photochemische Bromabspaltung im Bromsilbermolekül an, sondern eine molekulare Änderung,[3]) z. B. Zerlegung komplexer AgBr-Molekülgruppen in einfachere.[4])

Auch A. Guntz[5]) vertritt in neuerer Zeit die Ansicht, daß das *latente Lichtbild* (auf Chlorsilber) eine andere *physikalische* AgCl-*Modifikation* als das normale Silberhaloid sei, aber keineswegs durch Licht chemisch gespalten werde; eine chemische Haloidabspaltung und die Bildung von Silbersubhaloid nimmt Guntz nur beim Entstehen des im Lichte direkt geschwärzten Silberhaloids an; letzteres (Silbersubchlorid, Halbchlorsilber) ist gegen Salpetersäure im Finstern (nicht aber im Lichte) beständig und wird (nach Guntz) durch Fixiermittel unter Ausscheidung metallischen Silbers und sich lösenden Silberhaloids zerlegt.

Lüppo-Cramer[6]) vertrat die Anschauung, daß das latente Lichtbild selbst aus zweierlei Bildsubstanzen, nämlich zum geringeren Teil (dem kürzer belichteten) aus einer allotropen Modifikation des AgBr bestehe, der größere (stärker belichtete) Teil des latenten Lichtbildes aber ein Silbersubbromid enthalte, also durch photochemische Halogenabspaltung entstanden sei. Neuerdings gab Lüppo-Cramer[7]) seine Hypothese jedoch als nicht genügend begründet wieder auf und schließt sich damit der Subhaloidtheorie an. Daß das im Lichte direkt ge-

1) Vergl. Eder, Ausf. Handb. d. Phot. II. 2. Aufl. p. 111.

2) Photogr. Korrespondenz. 1899. p. 276, 332 und 403. Vergl. Schaum, Physikalische Zeitschr. 1901. p. 538.

3) z. B. hielt Hardwich das latente Jodsilberkollodiumbild für molekular verändertes Jodsilber (Hardwich, Manual d. Photogr. Chemie. 6. Aufl. 1863. p. 37).

4) Diese Theorie ist in neuerer Zeit wieder stark vertreten worden von Hurter und Driffield (Phot. Journ. Januar 1898); vergl. Eders Ausf. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. p. 74.

5) Revue des sciences photogr. 1905. p. 304; Phot. Wochenblatt. 1905. p. 81 und 89.

6) Phot. Korresp. 1903. p. 228. — Lüppo-Cramer fand auch, daß „unreife" Bromsilber- sowie Chlorsilbergelatine nach dem primären Fixieren relativ mehr vom entwicklungsfähigen Bildüberbleibsel hinterläßt als „gereifte" Emulsion; nach Cramers Theorie würde die Entstehung des physikalischen Lichtbildes bei Rapidemulsionen der Entstehung des chemischen Subhaloidbildes vorauseilen (vielleicht entstehen aber doch in beiden Fällen Subhaloide von verschiedener Zusammensetzung und variablem Verhalten gegen Entwickler- und Fixierungsflüssigkeiten).

7) Phot. Korresp. 1905. p. 120.

schwärzte Bromsilber ein Subhaloid sei, darüber herrscht wohl keine Meinungsdifferenz.[1])

Hardwich sowie später Sterry (siehe oben) nahmen zweierlei chemische Bildsubstanzen im latenten Lichtbild an: ein anorganisches und ein organisches; das „anorganische“ soll nach dieser Anschauung durch Thiosulfatlösung zerstört werden, das letztere nicht. Diese Theorie bildete sich Hardwich auf Grund eines von ihm schlecht durchgeführten Experiments. Er hatte irrtümlich geglaubt, daß reine Jodsilberkollodiumschichten das latente Lichtbild beim Fixieren verlieren und daß nur auf den mit organischen Substanzen (Eiweiß etc.) vermischten Schichten nach dem Fixieren ein entwicklungsfähiges Bild hinterbleibt; deshalb hielt er organische Substanzen für wichtige Bestandteile dieses latenten Lichtbildes. In Wirklichkeit hinterläßt aber auch eine *reine Jodsilberkollodiumschicht* ein latentes, entwicklungsfähiges Lichtbild nach dem Fixieren, so daß Hardwichs Beweisführung hinfällig wird.

Sterry versucht überhaupt keinen Beweis, sondern stellt ohne weiteres die These auf, daß jene Komponente des latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine, welche nach dem primären Fixieren übrig bleibt, ein Zersetzungsprodukt des Bromsilbers mit der Gelatine sei,[2]) da ihm augenscheinlich ein anderer Erklärungsversuch des seltsamen Verhaltens des primär fixierten latenten Lichtbildes fehlte. Wenn man aber bedenkt, daß nicht nur Bromsilbergelatine, sondern auch Bromsilberkollodium selbst bei Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure oder Silbernitratlösung ganz dieselben Phänomene zeigt, so wird die Existenz dieser problematischen Verbindung von Silbersubhaloid mit organischer Substanz recht fragwürdig, namentlich wenn man das Verhalten des latenten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium gegen chemische Agentien näher studiert. Wir wollen in nachfolgender Abhandlung zur Erklärung der beobachteten Phänomene uns deshalb auf die Annahme der Existenz verschiedener Silbersubhaloide beschränken.

Die Vertreter derjenigen Theorien, welche das latente Lichtbild als photochemische Spaltungsprodukte des Bromsilbers auffassen, insbesondere die Vertreter der Subhaloidtheorie ziehen das Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Salpetersäure sowie andererseits gegen Fixiernatron etc. heran, welche gewissermaßen als chemische Trennungsmittel von normalem Bromsilber, dem *Subbromid* oder, wie man es auch nennt, *Photobromid des Silbers*, voneinander sowie andererseits zur Trennung beider von metallischem Silber dienen.

Während das Verhalten des synthetisch dargestellten Silbersubbromids und -subchlorids von Guntz, Carey Lea, Günther, Baur u. a.[3]) gegen Salpetersäure genau festgelegt ist, finden sich über das Verhalten

1) Diejenigen Photochemiker, welche annehmen, daß das *stark belichtete*, direkt geschwärzte Chlorsilber aus Subhaloid (nicht aus metallischem Silber) besteht, halten um so weniger das kurzbelichtete latente Lichtbild für Silbermetall.

2) Auch Silbernitrat, gemischt mit Gelatine, gibt ein Lichtbild, das nach dem primären Fixieren sich physikalisch entwickeln läßt (Sterry, Eders Jahrb. für Phot. 1899. p. 290).

3) Vergl. die Literatur hierüber in Eders Jahrbüchern f. Photogr. 1900—1904.

des latenten Lichtbildes (also des bei geringer Lichtzufuhr photochemisch entstandenen Silbersubbromids) in der dem normalen Bromsilber nächsten Übergangsform gegen die Salpetersäure oder aufeinanderfolgende Behandlung mit Thiosulfat und Salpetersäure widersprechende Angaben, z. B. von Davanne, Lüppo-Cramer, Precht und Englisch u. a. Bald wird behauptet, das latente Bromsilberhaloid wird von konzentrierter Salpetersäure zerstört, bald sagt man das Gegenteil. Davanne und Lüppo-Cramer[1]) geben an, daß das latente Lichtbild durch sukzessives Behandeln mit Thiosulfat und Salpetersäure vernichtet werde; Precht und Englisch behaupten das Gegenteil.[2])

Der Grund dieser Widersprüche liegt, wie ich zeigen werde, darin, daß bei den bisherigen Versuchen die für derartige komplizierte photochemische Reaktionen unerläßlichen Messungen über die zur Wirkung gelangenden Lichtmengen nicht genügend berücksichtigt wurden; ferner scheint das im Lichte geschwärzte Silbersubhaloid eine Bildsubstanz von anderer Zusammensetzung zu sein als das unsichtbare (latente) entwicklungsfähige Lichtbild, wie es überhaupt mehrere Arten von Silbersubhaloiden zu geben scheint, wie dies auch Lüppo-Cramer[3]) annimmt.

Bei früheren Versuchen hatte ich gefunden, daß es gewisse Arten von latenten Lichtbildern auf Bromsilberkollodium gibt, welche auf AgBr bei Gegenwart von Silbernitrat und viel Salpetersäure im Licht entstehen und beständiger gegen Salpetersäure sind als metallisches Silber.[4]) Ein entscheidendes Experiment in dieser Richtung publizierte ich im Jahre 1899 (Phot. Korresp. 1899. p. 277) und schuf dadurch eine mächtige Stütze für die damals von mehreren Seiten angegriffene Silbersubbromidtheorie. Lüppo-Cramer bestätigte diese Angaben für *silbernitrathaltiges* Bromsilber,[5]) gab aber an, daß das latente Lichtbild auf *reinem* Bromsilberkollodion durch reine Salpetersäure zerstört werde;[6]) als er aber *Bromsilberkollodium bei Gegenwart konzentrierter Salpetersäure* belichtete, erhielt er ein entwicklungsfähiges Lichtbild, also konnte diese Säure das Entstehen des latenten Bildes nicht gänzlich hemmen.[7]) Trotz dieser und zahlreicher anderer Angaben gibt die Fachliteratur keine klaren Aufschlüsse über das Verhalten des *verschieden stark* belichteten reinen oder silbernitrathaltigen Bromilbers gegen chemische Agentien und darauf folgende photographische Entwicklung der Lichtbilder. Ich werde zeigen, daß gerade in dem strittigen Falle die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes ihr Verhalten gegen Agentien, wie Thiosulfat und Salpetersäure, in besonders hohem Grade von der zugeführten Lichtmenge beeinflußt wird. Werden die Versuche mit Berücksichtigung dieser Faktoren durch-

1) Phot. Korresp. 1901. p. 357.

2) Zeitschr. f. wiss. Phot. 1904. p. 413 u. 415.

3) Phot. Korresp. 1901. p. 355; 1903. p. 275. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten. Halle a. S. 1902. p. 49.

4) Eder, Phot. Korresp. 1899. p. 463 u. 650.

5) Phot. Korresp. 1901. p. 162.

6) Dies gilt, wie ich zeigen werde, nur für relativ kurz belichtetes (nicht aber für reichlicher belichtetes) Bromsilber (Eder).

7) Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1901. p. 155 u. 162.

geführt, so verschwinden zahlreiche bisher bestehende Widersprüche und die Silbersubhaloidtheorie erhält gleichzeitig eine mächtige Stütze.

Verhalten des normalen latenten Lichtbildes auf AgBr gegen Salpetersäure.

Verläßliche photometrische Messungen über den Zusammenhang der Stärke der Belichtung auf das Verhalten des entstehenden latenten Bromsilberbildes gegen Salpetersäure fehlen. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse stellte ich zunächst eine mit bekannter Lichtmenge progressiv belichtete Bromsilberkollodiumplatte her, wozu mir ein Skalenphotometer[1]) und eine bei konstantem Gasdruck brennende Auersche Gasglühlichtlampe diente, deren *optische Helligkeit* = 66 Hefnereinheiten war und welche für Bromsilber die *chemische Wirksamkeit* = 160 Hefnereinheiten besaß.[2]) Die Belichtung der zumeist ziemlich wenig empfindlichen Bromsilberkollodiumplatten erfolgte in einem Abstande von 40—50 cm bei einer Belichtungszeit von 1—5 Minuten, wobei sich die wirkende Lichtmenge leicht bestimmen läßt, welche bei meinen Versuchen 6—162000 Sekunden-Meter-Hefnereinheiten (S.M.H.) betrug. Bei anderen Versuchen steigerte ich die Lichtmenge durch Verwendung von z. B. $^1/_2$—1 m brennendes Magnesiumband auf $^1/_4$—1000000 S.M.H., um weiter ins Gebiet der Solarisation vorzudringen.

Es wurden ferner verschiedene Bromsilberkollodiumschichten teils mit, teils ohne Silbernitratüberschuß hergestellt und nach dem Belichten bestens gewaschen,[3]) wonach (im nassen Zustande) der Schwellenwert bei normaler Belichtung und normal chemischer[4]) oder physikalischer Entwicklung (mit Eisenvitriol und Silbernitrat in der im nächsten Abschnitt angegebenen Weise) ermittelt wurde. Auch wurde nicht nur selbsterzeugte, sondern auch käufliche Bromsilberkollodiumemulsion von E. Albert in München benutzt.

Der Schwellenwert variierte je nach dem „Reifungsstadium" des Bromsilbers in der bekannten Weise bei reinem, nicht sensibilisierten Bromsilber von 20—1000 Sekunden-Meter-Hefnereinheiten (S.M.H.), Imprägnieren der Bromsilberkollodiumschichte mit Silbernitratlösung steigerte die Empfindlichkeit der Bromsilberkollodiumplatte je nach dem Reifungsgrade der Emulsion um das vier- bis zwölffache.

1) Ich benutzte das Skalenphotometer von Chapman-Jones (vergl. Eders Ausf. Handb. d. Phot. III. Bd. 5. Aufl. p. 811). Die Gradation dieser Chapman-Jones-Skala ist derartig, daß die Undurchsichtigkeit eines Feldes zum benachbarten im Verhältnis von 1 zu 1,5 steigt.

2) Vergl. Eder, Phot. Korresp. 1902. p. 645.

3) Es kamen sogenannte gewaschene Kollodiumemulsionen zur Verwendung. Sie enthielten pro 100 ccm durchschnittlich 3,978 g Bromsilber. Nach dem Aufgießen auf Glasplatten und Abfließenlassen des Überschusses verblieben ca. 0,065 g Bromsilber auf 100 qcm Glasfläche, wobei die erstarrten und mit Wasser gewaschenen Bromsilberkollodiumschichten ca. 0,0266 mm dick waren; nach dem völligen Trocknen durchschnittlich 0,0106 mm Dicke.

4) Ich benutze Glyzin-Pottascheentwickler (siehe: Eder, Rezepte und Tabellen für Phot. und Reproduktionsverfahren. 6. Aufl. 1905).

Übersichtlich gestalten sich die Ergebnisse der photometrisch-sensitometrischen Untersuchungen, wenn man die wirkenden, mehr oder weniger großen Lichtmengen als Vielfache des Schwellenwertes jeder Bromsilberart ausdrückt. Man findet dann, daß die mehr oder weniger gereifte Bromsilberkollodiumemulsion bei physikalischer Entwicklung der Lichtbilder (Silbernitrat + Eisenvitriol bei Bromsilberkollodium), namentlich wenn das Bromsilber mit Silbernitrat vor der Belichtung imprägniert war, nur ungefähr $^1/_2$—$^1/_5$ jener Lichtmenge erfordert, welche für die chemische Entwicklung (Glyzin-Pottasche) nötig ist; auf diese Art kann man die zerstörende Wirkung chemischer Agentien auf das latente Lichtbild mit dem Belichtungsgrad photometrisch in Zusammenhang bringen und übersichtlich formulieren.

Einfluß der Salpetersäure auf das latente Bromsilberkollodiumbild.

Zum Studium des Einflusses der Salpetersäure auf das latente Bromsilberbild übergoß ich Glasplatten mit gewaschenem Bromsilberkollodium, wusch die Schichte nach dem Erstarren bestens mit destilliertem Wasser, belichtete die nasse Schichte hinter dem Skalenphotometer, tauchte die Platte dann in Salpetersäure verschiedener Konzentration, wusch und entwickelte bei einer Versuchsreihe mit chemischem Entwickler, bei anderen Versuchen entwickelte ich mit physikalischen Entwicklern, welche aber in der Regel nicht so klare Platten geben als erstere.

Es ergab sich, daß konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 bei 15° C. das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium nur in den schwächer belichteten Teilen binnen 5—6 Minuten zerstört, und zwar bis ca. zum 15—20fachen des Schwellenwertes des normalen Lichtbildes; nach 10 Minuten langer Einwirkung vernichtet die konzentrierte Salpetersäure auch stärker belichtete latente Lichtbildstellen bis ca. zum 20—40fachen Schwellenwert und darüber; noch stärker belichtete Bildstellen halten aber der Salpetersäure noch länger stand, so daß sie sich immer noch, wenn auch schwach entwickeln lassen.[1])

Sehr starke Überbelichtung führt zu sichtlicher direkter Schwärzung des Bromsilbers, jedoch wird diese Färbung selbst durch konzentrierte Salpetersäure (1,40) bei 14—15° C. nicht zerstört,[2]) während metallisches Silber in wenigen Augenblicken aufgelöst wird. Ungefähr in denselben Belichtungsstadien (aber nicht in unmittelbarer Abhängigkeit von der direkten Schwärzung des Bromsilberkollodiums) treten *Solarisationserscheinungen* auf (siehe weiter unten).

Ähnlich, aber langsamer wirkt Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30. Auch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 kann als Trennungsmittel vom Silbersubbromid und metallischem Silber benutzt werden, wenigstens

1) Bei manchem Bromsilberkollodium wirkt die Salpetersäure mehr oder weniger stark, so daß obige Zahlen nur als annähernd zutreffende Zahlen gelten können.

2) Es entspricht also den Anforderungen, welche man an das Silbersubbromid stellen darf.

eliminiert Guntz aus seinen synthetisch dargestellten Silbersubhaloiden mittels solcher Säure das metallische Silber. Das latente Lichtbild wird von solchen Säuren nur teilweise angegriffen, etwa in 10 Minuten (Temperatur 14° C.) bis zum zwei- bis zehnfachen Schwellenwert, mitunter noch mehr.[1])

Die Schwärzungskurven (Fig. 1) zeigen die mehr oder weniger durchgreifende partielle Zerstörung kurz belichteter Bromsilberschichten, eventuell die Beständigkeit des länger belichteten latenten Bromsilberkollodiumbildes gegen Salpetersäure.

Man darf somit das latente Bromsilberbild weder kurzweg als „zerstörbar" noch als „unzerstörbar" durch Salpetersäure erklären; vielmehr

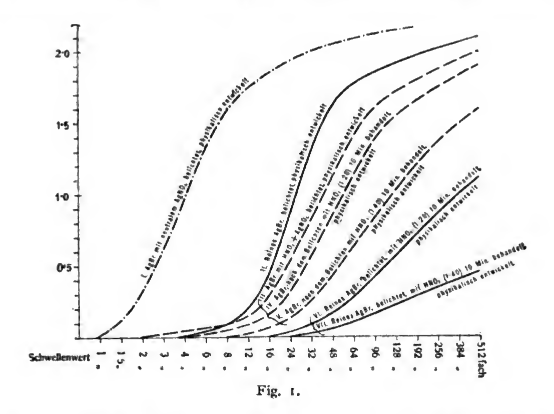


Fig. 1.

wird das schwach belichtete latente Lichtbild auf reinem Bromsilber durch Salpetersäure binnen wenigen Minuten zerstört, nicht aber das reichlicher belichtete, welches nicht zerstört, sondern nur geschwächt wird. Die in unmittelbarer Berührung mit Salpetersäure oder silbernitrathaltiger Salpetersäure entstandene Substanz des latenten Lichtbildes ist aber wesentlich säurefester als die auf reinem Bromsilber entstandene

1) Reine Bromsilberkollodien erhalten auch bei völligem Lichtausschluß häufig durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) die Tendenz, beim physikalischen Entwickeln stark zu schleiern, während stärker konzentrierte Salpetersäure diese Eigenschaft nicht besitzt. — Ich kann somit die von Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. 1901. p. 159; 1903. p. 671) für Bromsilbergelatine zuerst gemachte Angabe, daß Salpetersäure auch beim Lichtausschluß eine Art entwicklungsfähigen Eindruck hervorbringen könne, auch für Kollodiumplatten bestätigen, wenn auch keine unserer Theorien über die Natur entwicklungsfähiger Bildsubstanz auf Bromsilber diese Erscheinung zu erklären vermag (Eder).

Bildsubstanz, und beide besitzen vielleicht verschiedene chemische Konstitution, obwohl sie sich beim gewöhnlichen photographischen Entwicklungsprozeß gegen die Entwicklungsflüssigkeit gleichartig verhalten. Darüber geben folgende Versuche Aufschluß.

Belichtung des Bromsilberkollodiums hinter silbernitrathaltiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30.

Belichtet man AgBr - Kollodium hinter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30, in welcher man 5 % Silbernitrat aufgelöst hatte, so entsteht ein latentes Lichtbild; die Salpetersäure wirkt verzögernd, das Silbernitrat beschleunigend auf das Entstehen des latenten Bildes, und so kann man mit physikalischen Entwicklern ein Bild entwickeln nach ungefähr derselben Belichtung wie bei reinen Bromsilberkollodiumplatten; nach dem Aufhören der Lichtwirkung greift die stark saure Silberlösung wohl allmählich das latente Lichtbild an und der Prozeß wird dann in geringem Grade rückläufig. Immerhin hält das hinter silbernitrathaltiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 entstandene latente Lichtbild der nachträglichen Behandlung mit dieser Säure ziemlich gut stand; es hält *viel besser* stand als das latente Lichtbild auf reinem, bei Gegenwart von reinem Wasser belichteten Bromsilberkollodium. Auch gegen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 und 1,20 ist jenes latente Bromsilberlichtbild beständiger als das auf reinem Bromsilberkollodium entstandene latente Bild. Somit ist es möglich, daß das latente Lichtbild in diesen Fällen in seiner chemischen Zusammensetzung schwankt.

Bei meinen bisher beschriebenen Versuchen wurde der nach Behandlung mit Salpetersäure übrig bleibende Rest des latenten Bildes meistens *physikalisch entwickelt.* Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die *chemische* Entwicklung mit alkalischer Hydrochinon- oder Glyzinlösung ungefähr dasselbe Resultat gibt, also das latente Bildüberbleibsel sich sowohl gegenüber der einen als der anderen Entwicklerart ungefähr in demselben Ausmaß sich nachweisen läßt, jedoch ist der Schwellenwert und der Verlauf der Schwärzungskurve ein anderer (Fig. 2).

Empfindlichere (besser gereifte) Bromsilberkollodien geben Schwärzungskurven von ähnlichem Typus, welche jedoch weiter nach links im Diagramm Fig. 1 verschoben sind.

Verschiedene Dauer des Entwickelns, Änderung der Temperatur, Konzentration des Entwicklers etc. ändert die Kurven und Schwellenwerte in mannigfaltiger Weise, aber der Gesamttypus ist derselbe wie in Fig. 1 und 2.

Aus diesen Versuchen folgt, daß es verschiedene Arten von Silbersubbromid im latenten Lichtbilde zu geben scheint, welche gegen physikalische und chemische Entwickler sich ähnlich verhalten, während sie sich gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration sehr verschieden verhalten und deutlich differente Beständigkeit äußern. Ohne Zweifel ist aber die Bildsubstanz des einigermaßen reichlich belichteten, latenten, entwicklungsfähigen Bromsilberbildes, auch in seinen unbeständigeren Formen, gegen Salpetersäure weit widerstandsfähiger als metallisches Silber.

Eine Ausnahme machen davon die ganz kurz belichteten und nicht viel über dem Schwellenwert liegenden latenten Bromsilberbilder; sie sind durch Salpetersäure leicht zerstörbar. Vielleicht ist diese Art des Silbersubbromids jene Komponente des entwicklungsfähigen Lichtbildes auf Bromsilber, welches beim Hervorrufen unterexponierter photographischer Negative merklich verflachte, abnorme Schwärzungskurven in der Periode der sehr kurzen Belichtung gibt,[1]) während die normalen, regelmäßig ansteigenden Schwärzungskurven in der Periode der „korrekten Belichtung und Entwicklung" vielleicht dem zweiten (etwas stärker zersetzten) Subbromid angehören, welches letztere aber seinerseits wieder variabel zusammengesetzt sein dürfte, je nachdem es unter Wasser, Silbernitrat oder Salpetersäure entstanden ist.

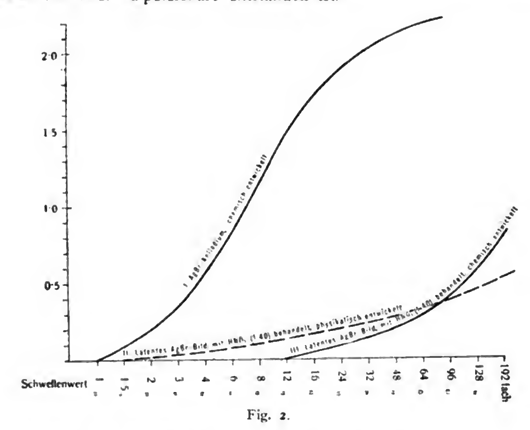


Fig. 2.

Verhalten des stark überbelichteten, solarisierten Bromsilbers gegen Salpetersäure.

Es ist aus den Versuchen von Sterry,[2]) Lüppo-Cramer,[3]) Schaum,[4]) meinen eigenen Arbeiten[5]) u. a. bekannt, daß manche Re-

1) Vergl. Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten (Wiener Sitzungsber. 1899. Bd. 108. Abt. IIa. p. 1408; 1900. Bd. 109. Abt. IIa. p. 1103; 1901. Bd. 110. p. 1104).

2) Sterry, Eders Jahrb. f. Phot. 1899. p. 305.

3) Phot. Korresp. 1901. p. 351. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten. Halle a. S. 1902. p. 39.

4) Eders Jahrb. f. Phot. 1903. p. 23 und 119; 1904. p. 425.

5) Eder, Phot. Korresp. 1902. p. 645; auch: Eders Ausf. Handb. d. Phot. 5. Aufl. Bd. III. p. 829. Der Verfasser hat insbesondere die Reaktion der Chromsäure auf verschiedene stark belichtete Bromsilbergelatine untersucht und a. a. O. beschrieben.

agentien, insbesondere Oxydationsmittel das solarisierte Bromsilberbild zerstören und das normale, sich entwickelnde Bild zurücklassen, ferner bei geringer Einwirkung mindestens die Solarisationsgrenze verschieben.[1]) Verläßliche photometrische Versuche mit Bromsilberkollodium liegen nicht vor. Deshalb belichtete ich derartige Bromsilberschichten im Skalenphotometer mit gewogenen Mengen von Magnesium ($^1/_2$—1 g im Abstande von 10—50 cm) und konnte die wirkende Lichtmenge berechnen, da ich die chemische Aktivität des brennenden Magnesiums bereits ermittelt hatte.[2])

Meine Bromsilberkollodiumplatten, welche keine hohe Lichtempfindlichkeit besaßen, verhielten sich (nach dem Waschen mit Wasser, noch feucht belichtet) gegen steigende Belichtung und chemische Entwicklung folgendermaßen:

	Belichtung S.M.H.	Schwellenwert als Einheit gesetzt
Erster Anfang des latenten, normalen Lichtbildes (Schwellenwert)	160	1
Kräftiger Mittelton des normalen Negativs .	2400	15
Beginn der direkten photographischen Schwärzung	16000— 80000	100— 500
Beginn der Solarisation an der Grenze der neutralen Zone	16000— 80000	100— 500
Sehr starke Solarisation	320000—480000 (und darüber)	2000—3000

Es tritt die Solarisation von reinem Bromsilberkollodium mit chemischer Entwicklung annähernd mit dem Beginne der sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers ein; auch mit physikalischer Entwicklung tritt Solarisation ein, aber die Solarisation bleibt dann meistens hinter der direkten Schwärzung zurück.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30—1,40 zerstört — bei 15° C. bis 16° C. — das Solarisationsbild auf reinem Bromsilber schon nach ungefähr 5 Minuten, so daß die Bromsilberschicht dann beim Entwickeln ein mehr oder weniger dünnes, normales Negativ gibt. Verdünntere Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) wirkt ähnlich, nur langsamer.

Setzt man den Schwellenwert des latenten, normalen Lichtbildes auf Bromsilberkollodium = 1 und tritt der Beginn der Solarisation mit chemischer Entwicklung ein beim 300fachen Schwellenwert, so zerstört Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) das normale latente Lichtbild in 5 Minuten bis zum zwei- und vierfachen Schwellenwert; das Solarisationsbild wird nach 3—5 Minuten langer Einwirkung nur partiell zerstört, bei

1) Für Bromsilbergalatine habe ich solche photometrische Studien im Solarisationsgebiet des Bromsilbers bereits veröffentlicht (siehe: Phot. Korr. 1902. p. 645; ferner: Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse. Halle a. S.; Eders Jahrb. f. Phot. 1903. p. 20.

2) Vergl. Eder, Wiener Sitzungsber. Abt. IIa. Bd. 102. April 1903.

15 Minuten langer Einwirkung aber ziemlich durchgreifend (viel mehr als das normale Lichtbild) verändert, so daß die Schicht nachher sich fast gänzlich als normales Negativ chemisch oder physikalisch entwickeln läßt. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt diesen Prozeß noch rascher und durchgreifender.[1])

Man ersieht aus Fig. 3, wie mit zunehmender Belichtung das latente Bromsilberkollodiumbild bei der chemischen Entwicklung zur normalen Dichte ansteigt, dann tritt Solarisation und Verminderung der Dichte des Bildes beim Entwickeln ein (Kurve I); physikalische Entwicklung verhält sich ähnlich, aber wirkt weniger deutlich. II ist die Schwärzungskurve der durch direkte Lichtwirkung bewirkten unmittelbaren sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers. III Schwärzungskurve nach Behandlung des überbelichteten Bromsilberbildes mit Salpetersäure und nachfolgender chemischer Entwicklung; IV dasselbe mit physikalischer Entwicklung.

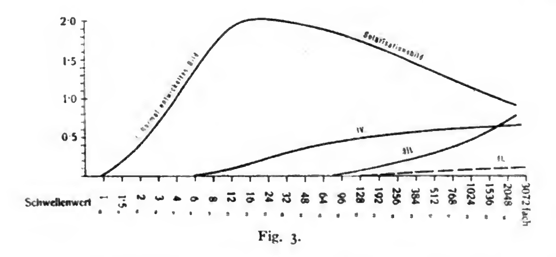


Fig. 3.

Diese Versuche erbringen gleichzeitig den Beweis, daß die sichtbare Schwärzung des Bromsilbers nicht in ursächlichen Zusammenhang mit der Entstehung der Substanz des solarisierten Bildes zu bringen ist. In einzelnen Fällen scheinen beide Prozesse parallel zu laufen; bei silbernitrathaltigem Bromsilber tritt aber bei progressiver Belichtung sichtbare Schwärzung längst ein, bevor ein Solarisationsbild entsteht. Bei reinem Bromsilberkollodium (unter Wasser) kann man das Solari-

1) Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) zerstört auf reinem, mit Wasser befeuchteten und belichteten Bromsilberkollodium nach 5—6 Minuten langer Einwirkung das solarisierte Bild sogar nach ungefähr 500—3000facher Überbelichtung und läßt (mit chemischer Entwicklung!) ein normal sich entwickelndes negatives Bild zurück; das schwach belichtete normale Lichtbild wird von konzentrierter Salpetersäure bis zur 20—100fachen Lichtwirkung des Schwellenwertes zerstört, das stärker belichtete, normal latente Lichtbild leistet der Salpetersäure Widerstand. Physikalische Entwicklung verhält sich ungefähr (aber nicht genau) ebenso; es lassen sich aber nach der Behandlung mit Salpetersäure normale Lichtbildreste von der ca. 15-fachen Belichtung über den Schwellenwert nachweisen; auch mit diesem Reagens erweist sich das solarisierte Bild als zerstört, jedoch nicht immer komplett, sondern es treten hier und da Reste von Zwittergebilden (halb negativ, halb positiv) auf.

sationsbild mit Salpetersäure leicht zerstören, während das sichtbare, geschwärzte Produkt dieser Säure hartnäckig Widerstand leistet.[1])

Die Salpetersäure wirkt also auf verschieden stark belichtetes Bromsilberkollodium in variabler Weise, und zwar:

1. Das normale, kurz belichtete, latente Bild auf reinem Bromsilberkollodium wird von Salpetersäure zerstört;

2. das stärker belichtete normale Bild (Negativ) wird nicht zerstört, sondern nur geschwächt;

3. das solarisierte latente (positive) Lichtbild wird von verdünnter Salpetersäure mäßig, von konzentrierter Salpetersäure in großem Ausmaß zerstört, so daß es sich im Entwickler dann nicht mehr als solarisiertes (positives), sondern als schwaches Negativ entwickelt, dessen Dichte von der Insolation, der Dicke der sensiblen Schicht und der Art des Entwickelns abhängig ist. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das Übereinanderlagern von zwei substanziell verschiedenen Lichtbildern.[2])

Bei silbernitrathaltigem Bromsilberkollodium (10 $^0/_0$ige Silbernitratlösung) stellt sich die Solarisation viel schwieriger ein, was ich in Übereinstimmung mit Lüppo-Cramer[3]) und anderen Angaben bei vielen Versuchen konstatierte; sie erscheint z. B. erst bei 3000—5000facher Überbelichtung und tritt auch dann viel weniger deutlich hervor als bei reinem Bromsilberkollodium. Es ist bemerkenswert, daß Anwesenheit von Silbernitratlösung beim Belichten des Bromsilbers die gesamte Lichtempfindlichkeit z. B. um das 2—4fache steigert, aber die Solarisationsgrenze dennoch zurückdrängt, so daß die Solarisation erst bei Überbelichtung über das 3000—5000fache des Schwellenwertes klar hervortritt, also viel später als bei reinem, unter Wasser belichtetem AgBr-Kollodium. Die Spuren Silbernitrat, welche dem BrAg selbst nach langem Waschen mit Wasser anhaften, bewirken die sehr rasche und dichte Schwärzung der Platte im chemischen Entwickler, so daß die Solarisation darunter stark verdeckt wird, kurz andauernde Behandlung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) zwischen der Belichtung und Entwicklung verändert die Platte derart, daß die Solarisation nunmehr schon bei ca. 1000facher Überbelichtung über Schwellenwert deutlich zu Tage tritt. Das Solarisationsbild hält aber der Salpetersäure (namentlich stärkerer Säure) nicht dauernd stand, sondern wird mit der Zeit zerstört, so daß dann schließlich im physikalischen sowie im chemischen Entwickler ganz klare, reine Negative zum Vorschein kommen.[4])

1) Dasselbe fand Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1902. p. 694.

2) Englisch hatte auf Grund anderer Versuche dieselbe Ansicht gewonnen.

3) Phot. Korresp. 1904. p. 65. (Ähnlich wie Silbernitrat wirkt Kaliumnitrit.)

4) Daß die Solarisationsgrenze beim Entwickeln der überbelichteten Bromsilberplatte durch sogenannte verzögerte Entwicklung (z. B. alkalischer Pyrogallolentwickler mit sehr viel Bromkalium; Entwickler mit sehr geringem Alkaligehalt etc.) weit zurückgedrängt werden kann, setze ich als bekannt voraus (siehe: Eders Ausf. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl.; Jahrb. f. Phot. 1903. p. 20).

Trennung eines Restes des latenten Lichtbildes vom normalen Bromsilber durch Thiosulfat.
Eigenschaften des latenten, primär fixierten Lichtbildes.

Erzeugt man durch kurze Belichtung auf Jod-, Brom- oder Chlorsilberschichten ein latentes, unsichtbares, entwicklungsfähiges Lichtbild, fixiert dann mit Natriumthiosulfat, so wird die Bromsilberschichte völlig aufgelöst, die Platte wird ganz blank; es ist keine Bildspur sichtbar, aber physikalische photographische Entwickler vermögen das Lichtbild wieder hervorzurufen.[1]) Es wird in diesem Falle also das latente Bild zuerst fixiert („*latentes, primär fixiertes Lichtbild*") und dann erst entwickelt.[2])

Als physikalische Entwickler für diese Versuche können alle Gemische schwach reduzierender Substanzen mit Silbernitrat dienen, welche langsam metallisches Silber im Entstehungszustand ausscheiden und dann, (analog den Kristallisationserscheinungen aus übersättigten Lösungen) das Silberpulver in äußerst kleinen Partikelchen dort ablagern, wo belichtetes Jod-, Brom- oder metallisches Silber oder Photobromid etc. des Silbers, ev. Platinmoor, Quecksilberverbindungen etc. sich befinden;

---

1) Diese Beobachtung ist sehr alt und war bereits für Kollodiumplatten von Young (1858), Davanne und Bayard (1859) u. a. gemacht worden (vergl. Eder, Ausf. Handb. d. Phot. II. 2. Aufl. p. 43). Für Bromsilbergelatine wurden die Erscheinungen des primären, fixierten, latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine zuerst von Kogelmann untersucht, dann insbesondere von Sterry (Eders Jahrb. f. Phot. 1899. p. 289), welcher fand, daß sowohl AgBr für sich allein, als gemischt mit AgJ und AgCl in Form von Gelatineemulsion ein latentes Bild liefert, welches nach dem Fixieren mit Fixiernatron, Waschen und Trocknen bei Tageslicht permanent ist und doch jederzeit mit physikalischen Entwicklern entwickelt werden kann (später näher studiert von Neuhauß, Haschek, Lüppo-Cramer u. a.). Sterry zeigte, daß Gegenwart von Wasser bei der Belichtung die Entstehung des latenten Bildüberbleibsels nach primärem Fixieren fördert; ferner, daß die Solarisationserscheinungen bei sehr stark überexponierten Platten auch nach dem primären Fixieren auftreten, desgleichen Negative zweiter Ordnung bei sehr starker Überbelichtung erscheinen, während Kogelmann und Lüppo-Cramer dies nicht fanden. Sterry verfolgte diese Vorgänge bei Gelatineplatten photometrisch an der Hand von Schwärzungskurven und glaubte annehmen zu sollen, daß das normale Lichtbild auf Bromsilber unorganischer Natur sei, dagegen das nach dem Fixieren verbleibende Bildüberbleibsel irgend welche organische Substanzen als Zersetzungsprodukte der Bromsilbergelatine enthalte. Er teilt auch mit, daß Bromwasser das latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine zerstört, und zwar auch nach dem primären Fixieren, wenn auch in letzterem Falle langsamer.

2) Der Versuch gelingt in folgender Form so sicher, daß er leicht als Vorlesungsversuch dienen kann, wenn man z. B. eine frisch gegossene Bromsilberkollodiumplatte (z. B. käufliche Albertsche Emulsion) oder eine nasse Jodsilberkollodiumbadeplatte (wie sie Reproduktionsphotographen verwenden) in die Kamera mit einem lichtstarken Objektive (z. B. mit der Blende $d = f/6$) bei diffusem Tageslicht auf eine grobe Druckschrift belichtet (z. B. 5 Minuten lang), das latente Lichtbild primär fixiert und dann erst mit Silbernitrat und Eisenvitriol entwickelt; es entwickeln sich die dem Fixierbade widerstehenden Bildüberbleibsel zu sehr deutlichen Negativen. Über die wahrscheinliche chemische Natur dieser Bildüberbleibsel soll weiter unten gesprochen werden.

alle die verschiedensten Niederschläge oder Partikelchen oder mechanisch veränderten Flächen können als „Keime“ für den Silberniederschlag dienen, so daß die „physikalische Entwicklung“ unmittelbar nichts über die chemische Natur des „Keimes“ aussagt.

Beim physikalischen Entwickeln des latenten, primär fixierten Bildes auf Bromsilberkollodium können Gemische von Eisenvitriol + Silbernitratlösung, ferner Metol + Zitronensäure + Sibernitrat[1]) oder Hydrochinon + Zitronensäure + Silbernitrat etc. dienen, jedoch ist die Empfindlichkeit dieser Entwicklerreaktion je nach der Natur des Reaktionsgemisches verschieden.

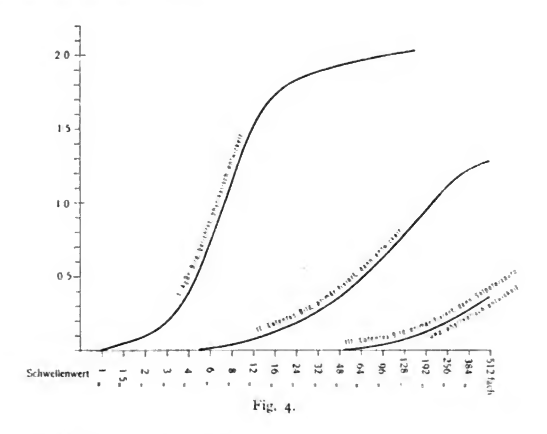


Fig. 4.

In Fig. 4 sind dargestellt:

1. Schwärzungskurve des normalen latenten Lichtbildes auf reinem (mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugten und gewaschenen) Bromsilberkollodion mit physikalischer Entwicklung.

2. Primär mit Thiosulfat fixiertes und dann physikalisch entwickeltes Lichtbild.

3. Primär fixiertes Lichtbild, gewaschen, mit Salpetersäure behandelt, dann physikalisch entwickelt.

Die geringsten Spuren des latenten, primär fixierten Bromsilberkollodiumbildes konnte ich nachweisen, wenn ich die Platte in eine $10\,^0/_0$ige Silbernitratlösung während ca. einer halben Minute tauchte,

1) Vergl. Eder, Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. 6. Aufl. 1905. p. 27.

dann herausnahm und mit Eisenvitriollösung[1]) sofort übergoß, in der Art und Weise, wie Reproduktionsphotographen ihre nassen Kollodiumplatten entwickeln. Dabei muß man Sorge tragen, daß fast alle Silberlösung mit der Eisenvitriollösung auf der Platte bleibt. Nach längstens einigen Minuten entwickelt sich auf der anfänglich glasklaren Platte ein deutliches Negativ, ein Beweis, daß das Thiosulfat das unsichtbare Lichtbild nicht beseitigt hat, sondern einen materiellen Bildrest hinterließ, welcher durch naszentes Silber deutlich sichtbar (hervorgerufen) wird.

Das Bromsilberkollodium wurde also bei meinen Versuchen auf Glasplatten gegossen, nach dem Erstarren mit Wasser gewaschen, hinter einem Skalenphotometer oder in der Kamera belichtet, dann in Thiosulfatlösung (1 : 5 bis 1 : 10) fixiert ($^1/_2$—2 Minuten, jedoch ändert auch mehrstündiges Fixieren das Resultat wenig), hierauf in der oben angegebenen Weise physikalisch entwickelt.

Das primär fixierte Lichtbild erscheint dann ziemlich kräftig und abgestuft; ein kleiner Teil des kürzest belichteten, normalen, latenten Lichtbildes wird durch das Thiosulfat zerstört, bis zu ca. dem 4—10-fachen Betrag des Schwellenwertes des normalen Lichtbildes; z. B. ist der Schwellenwert für Bromsilberkollodium mit physikalischer Entwicklung = 80 S.M.H. (Sekunden - Meter - Hefnereinheiten), dann ist nach primärem Fixieren und physikalischer Entwicklung die erste Bildspur beim Schwellenwert 340—800 S.M.H. nachweislich, bei anderen Kollodiumemulsionsproben sogar noch viel später. Gleichzeitig sinkt die Intensität der Mitteltöne wesentlich, so daß man, um einigermaßen kräftige Mitteltöne zu erzielen, für die Entwicklung des primär fixierten latenten Bildes länger belichten muß als bei normaler Entwicklung oder man muß länger entwickeln, wonach die Schwärzung steigt. Es liegt also eine partielle Zerstörung des schwachen latenten Lichtbildes und Verflachung der photographischen Schwärzungskurve (Änderung der Gradation) vor. Das quantitative Ausmaß der erwähnten partiellen Zerstörung des latenten Lichtbildes hängt von der Modifikation des Bromsilbers (mehr oder weniger gereift[2]) ab und schwankt nach meinen Beobachtungen vom $1^1/_2$- bis zum 10fachen Betrage des Schwellenwertes, je nachdem das BrAg bei Gegenwart von Essigsäure und überschüssigem löslichen Bromid oder mit Ammoniak oder mit überschüssigem Chlorid hergestellt war.

Die chemische Natur der nach dem primären Fixieren übrigbleibenden Bildspuren entzieht sich wegen ihrer außerordentlich kleinen Menge der quantitativen chemischen Analyse, und man muß sich mit Vermutungen von mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit begnügen.

---

1) Als Entwickler diente folgende Lösung: 4 g Eisenvitriol, 3 ccm Essigsäure, 3 ccm Alkohol und 200 ccm Wasser. Dieser Entwickler ist absichtlich doppelt so stark verdünnt als der gewöhnliche photographische Eisenentwickler, weil er dann regelmäßig wirkt, was bei diesen Versuchen wichtig für das Gelingen ist. Alter, an der Luft etwas gelb gewordener Eisenvitriolentwickler wirkt besser als frischer (Eder).

2) Ähnliche Beobachtungen machte Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1903. p. 229.

Die bestrittene Annahme, daß der Bildrest nach primärem Fixieren metallisches Silber sei, begründet Lüppo-Cramer damit, daß der Rest durch alle silberlösenden Agentien zerstört werden konnte, daß er ferner nach dem Behandeln des primär fixierten Bildes mit Brom die Entwickelbarkeit aufheben, nach neuerlichem Belichten aber wieder hervorrufen konnte. Es ist auch von allen Experimentatoren zugegeben, daß Chlorierung sowie Ferricyankalium diesen latenten Bildrest zerstören, was mit dieser Annahme übereinstimmt.

Das Verhalten *des primär fixierten, latenten Bildrestes gegen konzentrierte Salpetersäure ist jedoch strittig.* Nach Davanne[1]) und Lüppo-Cramer wird dieser Bildrest auf Kollodiumemulsion von Salpetersäure zerstört, was die Annahme, daß metallisches Silber vorliegt, unterstützen würde; nach E. Englisch wird von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) nach 10 Minuten langer Einwirkung der Bildrest auf belichtetem, primär fixiertem Bromsilberkollodium noch nicht zerstört, beim länger dauernden Baden erfolgt aber durch die Salpetersäure die Zerstörung des latenten Lichtbildes.

Erweist sich die letzte Angabe als richtig, so würde das *Silbersubbromid des latenten Lichtbildes beim Fixieren* im Thiosulfat etc. nicht glatt in sich lösendes Bromsilber und zurückbleibendes rein metallisches Silber gespalten, sondern das *Subbromid würde sich wenigstens partiell der Zersetzung entziehen.*

Daß das latente Lichtbild auf Bromsilber vor dem Fixieren nicht aus metallischem Silber bestehen kann, hatte ich bei Verfechtung der Subhaloidtheorie stets behauptet; es spricht das Verhalten gegen Salpetersäure dagegen.

Nunmehr gewinnt es an Wahrscheinlichkeit, daß das primär fixierte latente Lichtbild gleichfalls nicht aus gänzlich metallischem Silber besteht, wie bisher angenommen wurde.[2]) Sollte sich der Wahrscheinlichkeitsbeweis erbringen lassen, daß im primär fixierten latenten Lichtbilde noch Reste des Silberbromids nach Entfernung des Bromsilbers zurückbleiben, so wäre dies eine neue Stütze der Subhaloidtheorie.

Verhalten des latenten, primär fixierten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium gegen Salpetersäure.

Vor allem war die strittige Frage zu entscheiden, ob das latente, primär fixierte Lichtbild auf Bromsilberkollodium durch konzentrierte und mäßig verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,40 — 1,20) zerstört wird oder nicht, wobei die Konzentration der Salpetersäure derartig gewählt war, daß sie in wenigen Sekunden feinverteiltes metallisches Silber (wie es in photographischen Negativen enthalten ist) auflöst.

Der etwas umständliche sensitometrische experimentelle Weg zum Nachweis, ob das latente Bild zerstört ist oder nicht, geschah entsprechend den obigen Ausführungen.

Zur Klärung dieser Frage stellte ich zahlreiche Versuche an, um

1) Vergl. Eders Handb. d. Phot. 2. Aufl. Bd. II. p. 43.

2) Eders Ausf. Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. p. 533 und 825.

den hauptsächlichen Verlauf der nicht immer regelmäßig vor sich gehenden Reaktion festzustellen.

Nach meinen Versuchen[1]) wird das latente Lichtbild, wenn die Belichtung nahe dem Schwellenwerte war, durch sukzessives Fixieren mit Thiosulfat, Waschen mit Wasser und Behandeln mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,30—1,40) gänzlich zerstört, so daß durch physikalische Entwicklung keine Bildspur mehr nachweisbar ist. War das Bromsilberkollodium aber reichlich belichtet, z. B. 25—40mal länger als für den Schwellenwert erforderlich ist, so hält das latente Lichtbild der Behandlung mit Thiosulfatlösung und dem darauffolgenden Behandeln mit konzentrierter (selbstverständlich chlorfreier) Salpetersäure 5—6 Minuten lang ziemlich gut stand. Bei Einwirkung über 10 Minuten bewahrt nur mehr das 100fach überbelichtete Bromsilber sein entwicklungsfähiges Lichtbild, und auch dieses wird bei noch längerem Baden in Salpetersäure zerstört.

Also bei kurzer Belichtung und langer Behandlung mit Salpetersäure wird das latente, primär fixierte Bild zerstört — da haben Davanne und Lüppo-Cramer recht; — bei längerer Belichtung aber hält es 5—6 Minuten lang der konzentrierten Salpetersäure stand (da hat Englisch recht); aber die Kraft des Bildes wird stets durch diese Behandlung geschwächt.

Meine Versuche ergeben überdies zweifellos, daß Salpetersäure (selbst verdünnte vom spez. Gew. 1,20) das primär fixierte latente Bild in viel höherem Grade angreift, als vor dem primären Fixieren: stets leistet das reichlich belichtete, normale latente Lichtbild an und für sich der Salpetersäure viel besser Widerstand als metallisches Silber, während das latente Lichtbild nach primärem Fixieren mit Thiosulfat eine derartige Zersetzung erleidet, daß ein Teil derselben ebenso rasch wie metallisches Silber gelöst wird, ein Bruchteil der ursprünglichen Bildsubstanz aber der Salpetersäure, ähnlich wie das Subbromid, Widerstand leistet. Es liegt vermutlich eine partielle Zerlegung des Silbersubbromids durch Thiosulfat in metallisches Silber und Bromsilber vor.

Das latente, primär fixierte Lichtbild wird bis zum 15fachen seines Schwellenwertes von Salpetersäure zerstört; stärker (z. B. 40—60fach) belichtetes Bromsilberkollodium enthält eine Bildsubstanz, welche bei mehrere Minuten währender Fixierung mit Thiosulfat (1 : 5 bis 1 : 10) [nach erfolgtem Waschen] der darauffolgenden Behandlung mit Salpetersäure ziemlich lange partiell (aber nicht komplett) stand hält; und zwar hängt dies in der oben beschriebenen Weise von der Konzentration und Wirkungsdauer der Säure ab.

1) Um ganz klar zu sein und die Wiederholung der Versuche zu erleichtern, will ich den Vorgang im Zusammenhange schildern: Überziehen einer Glasplatte mit Bromsilberkollodium, Belichtung im Skalenphotometer bei einem Auerschen Gasglühlicht im Abstande von ca. 40 cm, Fixieren in Thiosulfat oder dergl., Waschen, Baden in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) durch 5—6 Minuten, Waschen, Baden in 10%iger Silbernitratlösung während einer halben bis einer Minute, Übergießen der nassen Platte mit Eisenvitriollösung, Waschen; hierbei erscheint das latente Lichtbild partiell schwach, aber deutlich.

Primäres Fixieren mit ca. 80° C. heißer Thiosulfatlösung (1 : 5) zerstört nicht das latente Lichtbild, aber die Bildsubstanz wird schon nach 5—10 Minuten derartig verändert, daß sie nunmehr in Salpetersäure fast völlig zerstört wird.

Das latente, solarisierte Bromsilberbild nach primärem Fixieren mit Thiosulfat.

Belichtet man unter einem Skalenphotometer verschiedene Bilder einer *Bromsilberkollodiumplatte* vom Schwellenwert bis weit in das Gebiet der Solarisation und der direkt sichtbaren Schwärzung zur 3000- bis 10000fachen Überbelichtung, fixiert das Bild mit Thiosulfat, entwickelt es hierauf physikalisch, so ergibt sich:

1. An den schwach belichteten Stellen, nicht weit vom Schwellenwert, entsteht ein normales Negativ (*Negativ 1. Ordnung*); die latente Lichtbildsubstanz widersteht teilweise der Behandlung (vor dem Entwickeln) mit Salpetersäure oder dem Fixieren mit Thiosulfat und darauffolgendem Baden in Salpetersäure.

2. Dann folgt bei starker Überbelichtung das *Solarisationsbild* (ein Positiv), welches durch das primäre Fixieren und nachfolgende physikalische Entwickeln wohl eine Verschiebung der Grenze erlitten hat, aber noch immer deutlich hervortritt; an diesen Stellen ist auch das Bromsilber direkt sichtbar geschwärzt.[1]) Mäßig verdünnte Salpetersäure (nach dem Fixieren und vor dem Entwickeln angewendet) greift das Solarisationsbild langsam an, aber noch langsamer wird das Negativ 1. Ordnung von der Salpetersäure angegriffen.

3. Bei einer sehr starken Überbelichtung weit über die Solarisationsgrenze erfolgt deutliche Schwärzung des Bromsilbers, welche nach dem Fixieren deutlich sichtbar bleibt und beim physikalischen Entwickeln trotz der enorm starken Überbelichtung Anlaß zur Entstehung eines Negativs („*Negativs 2. Ordnung*") gibt.

Ist die direkte sichtbare Schwärzung des Bromsilbers zufolge enormer Überbelichtung stark vorhanden, so ist das solarisierte Bild über oder neben dem stark geschwärzten Produkte (das wahrscheinlich außer Subbromid noch metallisches Silber enthält) eingelagert. Wird primär mit Thiosulfat fixiert, dann physikalisch entwickelt, so entwickeln sich die sehr stark überbelichteten Teile mit blaugrauer Farbe als Negativ (Negativ 2. Ordnung); daneben entwickeln sich die weniger stark überbelichteten Bildstellen nächst der Solarisationsgrenze als Solarisationspositive, die kürzer belichteten Stellen aber wieder als normales Negativ (Negativ 1. Ordnung).

1) Die Silberniederschläge, welche sich auf den direkt geschwärzten Bromsilberstellen ($AgBr + AgNO_3$) ablagern, sind von bläulicher, mehr transparenter Farbe als die auf dem nicht sichtbar gefärbten, latenten AgBr-Bild entstehenden Silberniederschläge. Wahrscheinlich ist an den sichtbar geschwärzten Bromsilberstellen nach dem Fixieren metallisches Silber abgespalten worden, welches neben dem normalen Subhaloid und dem solarisierten Bromsilberbilde Keime zur Ablagerung von metallischen Silberniederschlägen beim physikalischen Entwickeln repräsentiert.

Behandelt man aber derartige enorm überbelichtete (3000—20000-facher Schwellenwert) Bromsilberkollodiumlichtbilder nach dem Fixieren einige Minuten lang mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,20), so löst diese die Bildsubstanz 2. Ordnung (metallisches Silber?), hinterläßt ein ziemlich gut nachweisliches (allerdings partiell zerstörtes) Solarisationsbild, welches nunmehr (bei darauffolgender physikalischer Entwicklung) klar und deutlich positiv mit bräunlicher Farbe an jenen Stellen erscheint, wo früher das blaugrau sich entwickelnde Negativ 2. Ordnung sichtbar war.

Das mindestens aus dreierlei Bildsubstanzen bestehende, sehr stark überexponierte Bromsilberkollodiumbild kann also durch primäres Fixieren und darauffolgendes Behandeln mit Salpetersäure (1,20) gut zerlegt werden: Die mit Thiosulfat fixierte Bildsubstanz des *sichtbar* geschwärzten Bromsilbers, welche beim physikalischen Entwickeln ein Negativ 2. Ordnung gibt, wird von Salpetersäure eliminiert; an dessen Stelle bleibt die Bildsubstanz des Solarisationsbildes (allerdings mehr oder weniger angegriffen) zurück, während die Bildstellen des Negativs 1. Ordnung sich bei dieser Behandlung an den mäßig belichteten Partien gleichfalls im entwicklungsfähigen Zustand erhalten.

Es ist somit das Verhalten des primär fixierten, latenten, solarisierten und normalen Lichtbildes auf reinem Bromsilber gegen Thiosulfat und gegen physikalische Entwicklung in hohem Grade von der Insolation (Lichtmenge) abhängig, was dafür spricht, daß wahrscheinlich verschiedene Arten von Silbersubbromid besonderer chemischer Zusammensetzung im latenten Lichtbilde vorhanden sind oder möglicherweise feste Lösungen von Halbbromsilber in Bromsilber bei stetig veränderten chemischen und photographischen Eigenschaften vorliegen.

Ferner hat das Thiosulfat das latente Bild an den Grenzgebieten der Solarisation so umgewandelt, daß es sich jetzt deutlich solarisiert entwickelt, und zwar an jenen Stellen, wo früher wenig Solarisation oder der Übergang (Grenze) des normalen Negativs war. Das Thiosulfat vermag also beim primären Fixieren des latenten Lichtbildes bald ein solarisiertes Lichtbild zur normalen Entwicklung zu bringen oder auch das normale latente Bild zur solarisierten Entwicklung zu veranlassen; es gelang mir aber nicht, in diesen Prozessen eine Gesetzmäßigkeit zu finden, da sie nicht regelmäßig verlaufen.

Das latente, solarisierte, primär fixierte Bromsilberbild leistet teilweise der Einwirkung verdünnter Salpetersäure Widerstand und bleibt entwicklungsfähig. Es findet aber gleichzeitig eine allmähliche Zerstörung des solarisierten Bildes durch die Salpetersäure statt, so daß sukzessive die Solarisationsgrenze bei verlängerter Einwirkung zurückgeht und das normale Bild vorrückt.

Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Cyankalium, Ammoniak und Bromammonium beim primären Fixieren und darauffolgendem physikalischen Entwickeln.

Primäres Fixieren mit 5 %iger *Cyankaliumlösung* zerstört den größten Teil des latenten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium, so daß sich nur

geringe Überreste desselben nachher physikalisch entwickeln lassen; etwas weniger zerstörend wirkt eine Lösung von Cyankalium mit reichlichem Zusatz von Natriumsulfit,[1]) aber stets ist nach dieser Behandlung der geringe Rest der Bildsubstanz durch Salpetersäure zerstörbar und läßt sich dann nicht mehr physikalisch entwickeln. Wahrscheinlich zerspaltet Cyankalium das Silbersubbromid viel weitergehend in Metall und sich lösendes Bromsilber als Thiosulfat, so daß Salpetersäure das Bildüberbleibsel auflöst.

Ammoniak als Fixiermittel verhält sich ähnlich wie Thiosulfat; man kann deutlich beobachten, daß Ammoniak das belichtete Bromsilberkollodium langsamer auflöst als das unbelichtete, welche Angabe Englischs[2]) ich bestätigt fand. Die Farbe des ganz kurz belichteten Bromsilbers, welche die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes enthält, ist mit jener des unbelichteten Bromsilbers identisch, weshalb das „latente Lichtbild" der direkten Wahrnehmung sich entzieht. Die Bildüberbleibsel nach primärem Fixieren mit Ammoniak lassen sich physikalisch gut entwickeln, indem wahrscheinlich das Ammoniak auf Silbersubbromid (oder besser gesagt, auf die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes) nicht stärker zersetzend als Thiosulfat wirkt, sondern einen großen Teil eines hypothetischen Subbromids ungelöst läßt, weshalb dieser latente Bildrest auch gut der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure widersteht.

Aus stark belichtetem (direkt im Lichte geschwärztem) Bromsilber (gewaschenes Bromsilberkollodium) scheidet Ammoniak, ähnlich wie Thiosulfat (siehe oben), beim Fixieren so viel metallisches Silber ab, daß es die Entwicklungsphänomene (physikalische Entwicklung) stört und daß die bei derart enorm überbelichteten Bromsilberkollodiumplatten stets vorhandenen Solarisationserscheinungen erst nach Entfernung des metallischen Silbers mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) klar hervortreten.

Auch gesättigte *Bromammoniumlösung* kann als Fixiermittel für Bromsilber dienen. Bromsilberkollodiumplatten lassen sich hiermit klar fixieren und auch in diesem Falle bleibt nach dem primären Fixieren des Lichtbildes ein mit physikalischen Entwicklern entwicklungsfähiges, geringes Bildüberbleibsel, wie Lüppo-Cramer zuerst angab;[3]) meine Versuche bestätigten diese Angaben, jedoch fand ich, daß die Zerstörung des latenten Lichtbildes durch Bromammonium viel weiter als beim Fixieren mit Thiosulfat vorschreitet und namentlich das schwächer belichtete Bromsilberbild in hohem Grad affiziert wird, was nicht verwunderlich ist, da, wie Lüppo-Cramer[4]) angab, Bromsalzlösungen das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium überhaupt merklich schwächen und partiell

1) Von Lüppo-Cramer empfohlen, weil das Gemisch von Sulfit mit Cyankalium metallisches Silber bei Luftzutritt weniger angreift als reine Cyankaliumlösung (Eders Jahrb. für Phot. 1903. p. 43).

2) Zeitschr. für wissenschaftl. Phot. 1904. Bd. II. p. 516. — Eders Jahrb. für Phot. 1905. p. 363.

3) Phot. Korresp. 1901. p. 418. Fußnote 1.

Phot. Korresp. 1902. p. 635.

zerstören (Rückbildung von normalem Bromsilber aus Subbromid); deshalb mag auch das primär fixierte, latente Lichtbild nur ein sehr geringer Bruchteil des ursprünglich vorhandenen latenten Lichtbildes sein. Waren die Bromsilberkollodiumplatten sehr stark überbelichtet bis zum Eintreten deutlicher Solarisationserscheinungen, so lassen sich nach primärem Fixieren und bei darauffolgender physikalischer Entwicklung Reste des Solarisationsbildes hervorrufen.

Bei einiger Vorsicht kann man auch nach primärem Fixieren mit Bromammonium und physikalischem Entwickeln ein Negativ 1. Ordnung, ein Solarisationsbild und ein Negativ 2. Ordnung konstatieren; diese sehr geringen Bildüberbleibsel verhalten sich gegen Salpetersäure ungefähr so wie die mit Thiosulfat primär fixierten, latenten Lichtbilder.

Zufolge des Nachweises, daß das Bildüberbleibsel des primär fixierten, latenten Lichtbildes auf Bromsilber in keinem Zusammenhange mit einem Schwefelgehalte des Fixiermittels steht, ist die von Precht aufgestellte, nie ordentlich fundiert gewesene Theorie („*Schwefelsilberkeimtheorie*"), daß Schwefelsilber die Bildsubstanz des primär fixierten Lichtbildes sei, als die unzulänglichste aller derartigen Theorien zu verwerfen.[1])

Spektralanalytischer Nachweis der Unabhängigkeit der Bildsubstanz des latenten Lichtbildes von der Wellenlänge des Lichtes.

Läßt man das Sonnenspektrum (Quarzspektrograph) auf Bromsilberkollodium wirken, welches mittels Eosin, Äthylviolett oder dergleichen Farbensensibilisatoren für das Grüngelb resp. Rot bis Gelb empfindlich gemacht ist, so kann man bekanntlich das normale Lichtbild ebenso chemisch (z. B. mit alkalischer Hydrochinonlösung) als physikalisch (Eisenvitriol und Silbernitrat) entwickeln.

Behandelt man das latente Spektrumbild mit Fixiernatronlösung und entwickelt die Schichte dann erst physikalisch, so gelingt die Entwicklung eines derartigen primär fixierten, latenten Lichtbildes über das ganze Spektrum, insoweit die sensibilisierte Platte bei normaler Entwicklung für die verschiedenen Strahlen des Spektrums empfindlich war.

Die Sensibilisierungsmaxima auf solchen gefärbten Bromsilberschichten im Gelbgrün resp. Rot bleiben nach dem primären Fixieren (nach sehr reichlicher Überbelichtung) als entwicklungsfähige Bildüberbleibsel ebensogut stehen als die Bildstellen im Violett oder Ultraviolett. Auch beim Behandeln mit Salpetersäure im Sinne der vorhin geschilderten Versuchsreihen zeigt sich die Substanz des normalen latenten Lichtbildes in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agentien unabhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichts.

Daraus geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die mit

1) Vergl. Eder, Phot. Korresp. 1900. p. 667. — Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1901. p. 358 u. 418. — Schaum, Physik. Zeitschr. 1901. p. 536 u. 552. — Eder, Chemikerzeitung. (Cöthen) 1904. Nr. 84. p. 1005.

Eosin oder anderen Farbensensibilisatoren behandelten Bromsilberplatten im Bezirke der Farbensensibilisierung (z. B. Gelbgrün) bei der Entstehung des *normalen latenten Lichtbildes* dieselbe photochemische Reaktion erfahren (Silbersubbromidlösung), wie im blauen oder violetten, resp. weißen Lichte. Es ist fraglich, ob dies auch für die *Solarisationsphänomene*[1]) im roten Teile des Spektrums gilt; jedoch konnte ich diese Frage nicht zur Entscheidung bringen.

Das latente Lichtbild auf Jodsilber.

Jodsilber[2]) in Form der „nassen Kollodiumplatte" (wie sie die Reproduktionsphotographen benutzen) zeigt ein ähnliches Verhalten wie Bromsilber. Wird Jodsilberkollodium[2]) in Silbernitratlösung gebadet und dann belichtet, so entwickelt sich mit Eisenvitriollösung ein latentes Lichtbild bei einer Belichtung mit Tageslicht von der optischen Helligkeit = ca. 6—10 Sekunden-Meter-Kerzen (Schwellenwert); aber bei Auerlicht, welches weniger Violett enthält, erweisen sich etwa 200 S.M.K. als notwendig, um den Schwellenwert zu erreichen. Das latente Lichtbild auf AgJ wird von Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) in 6—10 Minuten wenig angegriffen, noch weniger von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20); es läßt sich nach dieser Behandlung mit Eisenvitriol- und Silbernitratlösung ganz gut physikalisch entwickeln.

Wird das latente Jodsilberbild primär mit Thiosulfatlösung fixiert und dann physikalisch entwickelt, so erweist es sich als partiell zerstört, und zwar ungefähr bis zum 5—7fachen des Schwellenwertes.[3]) Wird das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium primär mit Thiosulfat fixiert, gewaschen, dann mit Salpetersäure 5—6 Minuten lang behandelt, so wird es bis zum ca. 25—40fachen Schwellenwert zerstört, während stärker belichtete Stellen beim physikalischen Entwickeln noch deutlich nachweislich, wenn auch beträchtlich geschwächt zum Vorschein kommen.

Die Schwärzungskurven, Fig. 5, machen den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Stärke der Belichtung ersichtlich.

Die Bildsubstanz des *solarisierten* latenten Lichtbildes auf Jodsilber + Silbernitratlösung (nasses Kollodiumverfahren) zieht bei der physikalischen

1) Wird Bromsilberkollodium durch Zusatz von Eosinsilber für Grün sensibilisiert, so lassen sich leicht normale Spektrumnegative damit erzeugen. Jedoch erleidet eine derartige Emulsion nach mehrtägigem Stehen bei Lichtausschluß eine freiwillige Zersetzung, so daß das Bromsilber im Entwickler (ohne Lichtwirkung) eine Reduktion (Schleier) gibt, ganz so, als ob die Schichte belichtet worden wäre. Derartig im Dunkeln veränderte Bromsilberemulsion gibt beim Belichten im Sonnenspektrum im Entwickler deutliche Solarisationserscheinungen (ähnlich wie vorbelichtetes AgBr), und zwar stärker im Blau und Violett als im Grün. Auch nach primärem Fixieren mit Thiosulfat und nachfolgendem Entwickeln entstehen dieselben Solarisationsbilder.

2) Eder, Rezepte und Tabellen. 6. Aufl. 1906. p. 26. 4. B.

3) Die Ziffer schwankt stark je nach der Wirkungsdauer des Thiosulfats und der nachfolgend angewendeten Entwicklerart.

Entwicklung weniger Silberniederschlag an als das normal belichtete; es tritt also deutliche Solarisation ein. Wässerige Chromsäure zerstört das normale wie das solarisierte latente Jodsilberbild ungefähr in gleichem Maße [1]) (Unterschied vor Bromsilber). Beide Arten (das normale, sowie das solarisierte latente Lichtbild) leisten partiell einer Thiosulfatlösung insoferne gut Widerstand, als sie dann noch auf physikalische Entwicklungen reagieren. Trotzdem hat das Thiosulfat eine durchgreifende chemische Änderung der Zusammensetzung der latenten Bildsubstanz herbeigeführt; ursprünglich widersteht das genügend belichtete, normale, latente Jodsilberbild gut der Salpetersäure; nach dem primären Fixieren

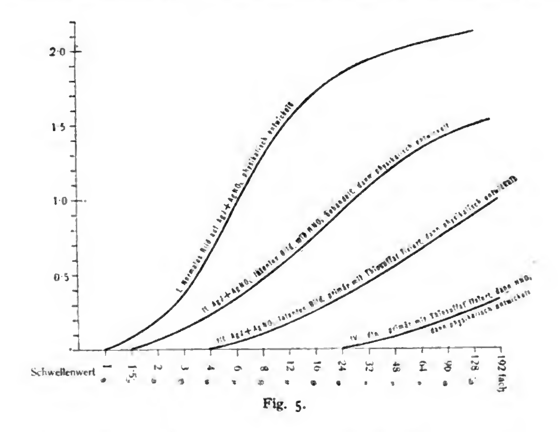


Fig. 5.

mit Thiosulfatlösung wird es aber von Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) binnen 5 Minuten rasch gänzlich zerstört. Dagegen hinterläßt das primär fixierte, latente *Solarisationsbild* auf Jodsilber nach kurzer Behandlung mit Salpetersäure deutliche Bildreste, die mittels physikalischer Entwicklung nachweisbar sind, aber nach verlängerter Wirkung der Salpetersäure sich so verändern, daß an Stelle des Solarisationsbildes sich ein normales Negativ physikalisch entwickeln läßt. Diese Reaktionen machen es wahrscheinlich, daß das latente, entwicklungsfähige Lichtbild auf Jodsilberkollodium aus Silbersubjodid besteht, welches durch Thiosulfat fast vollständig in Jodsilber und Silbermetall gespalten wird (Gegensatz zum Verhalten des hypothetischen Silbersubbromids im latenten Lichtbilde).

1) **Eder**, Phot. Korresp. 1902. p. 645 und 703. — Vergl. ferner: **Eder und Valenta**, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904. II. p. 170.

Erklärung der geschilderten Phänomene nach der Subhaloidtheorie.

Die Subhaloidtheorie vermag das komplizierte experimentelle Verhalten des latenten Lichtbildes auf Bromsilber gegen chemische Agentien ungezwungen zu erklären.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes (*Negativ 1. Ordnung*) besteht aus verschieden stark reduzierten Bromsilberteilchen, welche Subbromid enthalten.

Wir nehmen weiter an, daß bei progressiver Belichtung zu Beginn der Lichtzufuhr zufolge photochemischer Bromabspaltung ein Silbersubbromid entsteht, das dem normalen Bromsilber sehr nahe steht, aber trotzdem, wie wir dies beim photographischen Negativprozeß sehen, von Reduktionsmitteln schneller als das reine, nicht belichtete Bromsilber (wenn auch nicht durchgreifend) zu metallischem Silber reduziert wird; diese Art von Subbromid wird von Thiosulfat sowie Salpetersäure zerstört. Mit dieser Annahme erklären sich die oben geschilderten Phänomene bei wenig belichteten latenten Bromsilberbildern.

Bei etwas reichlicherer Belichtung entsteht ein Silbersubbromid, das die Bildsubstanz des normalen Negativs darstellt, von Salpetersäure wenig angegriffen wird und bei progressiver Belichtung und Entwicklung ein normales Negativ und die demselben entsprechenden normalen charakteristischen Schwärzungskurven aufweist. Dieses Silbersubbromid ist in Lösungen von Fixiermitteln, wie Ammoniak, Bromammonium, Thiosulfat, schwerer löslich als Bromsilber und bleibt deshalb nach dem primären Fixieren des latenten Lichtbildes als physikalisch entwicklungsfähiges Bildüberbleibsel zurück, wobei es aber eine gewisse Veränderung erleidet. Je nach der chemischen Beschaffenheit, Konzentration oder Temperatur des Fixiermittels wird das Subbromid mehr oder weniger durchgreifend partiell gespalten, und zwar in sich lösendes Bromsilber und zurückbleibendes metallisches Silber, so daß der Rückstand sodann aus Subbromid mit mehr oder weniger beigemengtem metallischem Silber besteht. Cyankalium führt die Spaltung am vollständigsten durch und hinterläßt nur metallisches Silber.

Läßt man auf das primär fixierte, latente Lichtbild Salpetersäure einwirken, so wird die Bildsubstanz weiter zerstört, insbesondere insofern es aus metallischem Silber besteht; da dieses aufgelöst wird, so wird ein mehr oder weniger großer Teil der Bildsubstanz entfernt und es hinterbleibt etwas Subbromid, das durch physikalische Entwicklung nachweisbar ist. Aber auch dieses wird bei andauernder Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in sich auflösendes Silber und zurückbleibendes Bromsilber gespalten, welches sich bei Lichtabschluß nicht mehr physikalisch entwickeln läßt, aber sofort neue Keime für den physikalischen Entwickler abgibt, wenn man es belichtet und dadurch neuerdings in entwicklungsfähiges Subbromid überführt.

Bei sehr starker Überbelichtung des Bromsilbers entsteht ein *Solarisationsbild*, dessen Bildsubstanz mit dem in der Regel als Begleiterscheinung auftretenden, direkt sichtbaren, geschwärzten Bromsilber nicht

identisch ist und auch eine andere chemische Zusammensetzung und anderes chemisches Verhalten zeigt als die Bildsubstanz des normalen Negativs 1. Ordnung.

Die bei noch stärkerer Überbelichtung und darauffolgender Entwicklung auftretenden Negative 2. Ordnung sind mindestens in den beschriebenen Fällen wahrscheinlich durch ein Gemisch dreierlei chemisch verschiedener Körper, nämlich von metallischem Silber, von der Bildsubstanz des Solarisationsbildes und den Subbromiden, welche die Bildsubstanz des Negativs 1. Ordnung bilden, zurückzuführen. Alle diese Bildsubstanzen dokumentieren sich nicht nur durch das allgemein bekannte photographische Verhalten gegen die photographischen Entwickler, sondern weisen auch gegenüber Thiosulfat, Ammoniak, Salpetersäure etc. differentes chemisches Verhalten auf. Die Bildsubstanz des durch direkte Lichtwirkung sichtbar geschwärzten Bromsilbers zeigt ein anderes photographisches Verhalten als die des latenten und solarisierten Lichtbildes, was minder gut durch die Annahme einer festen Lösung variabler Mengen von Halbbromsilber in Bromsilber zu erklären ist, sondern eher dafür spricht, daß verschiedene Arten von Silbersubbromid in den verschieden stark belichteten Bromsilberschichten vorkommen.

Auch das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium mit Silbernitratüberschuß scheint aus Silbersubjodid zu bestehen, welches aber von Thiosulfat leichter in metallisches Silber und Jodsilber gespalten zu werden scheint, als dies beim Silbersubbromid der Fall ist.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes auf Bromsilber ist in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agentien unabhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes. Farbensensibilisatoren (Eosin, Äthylviolett etc.) zwingen das Bromsilber in dem langwelligen Lichte, für welches sie eine Sensibilisierung hervorrufen, zu derselben photochemischen Reaktion der Silbersubbromidbildung bei der Entstehung des latenten Lichtbildes, welche dem Bromsilber an und für sich in den blauen, violetten und ultravioletten Spektralbezirken eigentümlich ist.

Wien, photochemisches Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.

Die Theorie photographischer Prozesse.

II. Teil:

Über die chemische Dynamik der Entwicklung, einschließlich der Mikroskopie des Bildes.

Von S. E. Sheppard, B. Sc., und C. E. K. Mees, B. Sc.

(Aus den „Proceedings of the Royal Society“ **76.** 217—234. 1905 übersetzt von E. Ellenberger, Marburg a. L.)

Die in der vorigen Mitteilung[1]) beschriebene Untersuchung über die Entwicklung haben wir durch die Anwendung mikroskopischer Methoden weitergeführt. Die Tatsache, daß sowohl das Halogensilber als auch das resultierende Silber in Form von zwar nur sehr kleinen, aber doch meßbaren Teilchen durch die Schicht verteilt ist, gestattet uns, auf diese Weise feinere Unterschiede darin zu entdecken und aus den Befunden unabhängige Schlüsse über die Vorgänge bei der Exposition und der Entwicklung zu ziehen. Die Korngröße ist sowohl vom praktischen als auch vom theoretischen Standpunkt aus wichtig: denn sie ist einmal für die spektroskopische und astronomische Photographie und dann auch für den Grad der Oberflächenausdehnung für heterogene Systeme[2]) von Bedeutung.

Die Methode ist früher von Abney, Abegg, Kaiserling, Ebert und anderen[3]) angewendet worden, aber die bei weitem systematischste Untersuchung ist die von K. Schaum und V. Bellach.[4])

Die im folgenden niedergelegte Arbeit ist zum Teil ausgeführt worden, bevor uns Bellachs Monographie zur Kenntnis kam. Mit der Exposition und Entwicklung sind wir dann weiter gegangen als Bellach[5]) und haben die Untersuchung so angelegt, daß man die Resultate sowohl mit den seinigen als auch mit denen unserer früheren Abhandlung vergleichen kann. Da viele Einzelheiten hauptsächlich von photographisch-technischem Interesse sind, so geben wir hier nur die Hauptresultate und wollen eine eingehende Beschreibung im „Photographic Journal“ veröffentlichen.

1) Diese Zeitschr. **III.** 282. 1905.

2) W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, Bd. 3, „Chemische Kinetik“. — Bredig, Arch. f. wiss. Phot. **1900**; Eders Jahrb. **1899.** 357.

3) H. Ebert, Jahrb. **1894.** 14. — Kaiserling, Phot. Mitt. **1898.** (I. u. II.). — Abney, Phot. Journ. **1898.** — R. Abegg, Arch. wiss. Phot. **1.** 109. 1899.

4) K. Schaum und V. Bellach, Phys. Zeitschr. **1901** und besonders: „Die Struktur der Phot.-Negative“ von V. Bellach (W. Knapp, Halle 1903). Diese ausgezeichnete Monographie enthält eine sehr vollständige Bibliographie über alle Einzelheiten.

5) Mit Ausnahme in der Gegend der Solarisation.

Experimentelles.

Von Objektiven benutzten wir ein Becksches von 6,3 mm und Nr. 8 von Reichart zu 2,5 mm, beides Trockensysteme, und für einzelne Arbeiten ein Objektiv von Zeiß, 2,1 mm, mit Zedernöl-Immersion, das uns Herr Prof. A. W. Porter, B. Sc., gütigst zur Verfügung gestellt hat. Die Mikrometer waren: ein Schraubenmikrometer für $^1/_{100}$ mm, ein Okularmikrometer, das damit verglichen war, und ein in ähnlicher Weise kalibriertes Okular mit Quadraten.

Untersuchungen der Emulsion. Da wir uns das Studium der Reifung für eine spätere Arbeit aufgehoben haben, so betrachten wir hier nur die Punkte, die sich auf die Theorie der Entwicklung beziehen. Die Präparate haben wir in der Weise hergestellt, daß wir ein kleines Stück der Schicht mit warmem Wasser ablösten, unter einem Deckglas glätteten und es mit Kanadabalsam umrahmten. Die Körner der so erhaltenen sehr dünnen Schicht konnten gesondert untersucht werden. Lange Exposition hat keinen nachweisbaren Einfluß.

Bei empfindlichen Platten variierten die Körner etwas in der Größe; so fanden sich beispielsweise bei einer höchstempfindlichen Imperialplatte zwei Sorten, von 0,0011 mm (a) und von 0,0034 mm (b). Die letzteren waren abgeflachte Polyeder mit dreieckigem Querschnitt. Bei wenig empfindlichen Platten war die Emulsion praktisch homogen; die Korngröße von gewöhnlichen Wrattenplatten war im Mittel 0,0017 mm. Es konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob das Korn kristallinisch oder amorph war.

Die physikalische Natur der Halogensilberemulsion. Bellach[1]) hat gefunden, daß sich manchmal die mittlere Korngröße bei sorgfältigem Trocknen verringert. So beobachtete er in einer Emulsion nach Eder nach mehrtägigem Trocknen eine Zusammenziehung von $0,67 \times 10^{-5}$ qmm bis auf $0,57 \times 10^{-5}$ qmm. Das spricht dafür, daß das Korn selbst eine Struktur besitzt, und stimmt mit Quinckes[2]) Ansichten über die Natur der Halogensilberemulsionen überein. Er meint, daß die Bromsilber-„Körner“ kein reines Bromsilber seien, sondern Gelatine enthielten. Eine Emulsion, in der sich die kolloïdalen Teilchen zusammengeballt haben, bildet einen „Schaum“. Flüssige oder gelatinierte Kolloïde bestehen aus einer „Schaummasse“ mit flüssigen oder festen Schaumwänden, die sehr kleine oder unsichtbare Hohlräume (Kammern) einschließen. In Haloïdemulsionen ist ein festes Gel vorhanden, das eine vollständige oder teilweise feste Lösung von Bromsilber in Gelatine enthält, in der sich eine an Bromsilber reiche Phase von einer zweiten, an Bromsilber ärmeren, aber an Gelatine reicheren Phase getrennt hat.[3]) In den Schaumwänden und Zellen haben sich Kugeln und Kristalle von Halogensilber, die viel kleiner sind als das gemessene Korn, ausgeschieden.

Die Annahme der „Adsorption“ von Gelatine am Bromsilber stimmt

1) Bellach, l. c. S. 34.
2) G. Quincke, Ann. d. Phys. (4.) **2.** 1000.
3) Hardy, Zeitschr. f. phys. Chem. **30.**

mit Eders Untersuchungen über die Abscheidung von reinem Bromsilber aus Emulsionen durch Zentrifugieren überein.[1])

Struktur des entwickelten Negativs.

Durch Einstellen auf die obere Schicht der Teilchen und nachheriges Hinabsenken bis auf die untersten sichtbaren Teilchen kann man die Schichtdicke des reduzierten Silbers messen.

Diese scheinbare Dicke, die man an der Mikrometerschraube der feinen Einstellung abliest, gibt die wirkliche Dicke[2]), wenn man sie mit n_1/n_2, nämlich dem Verhältnis der beiden entsprechenden Brechungsindices der Gelatine und des Objektivsystems multipliziert.

Bei der gewöhnlichen Wrattenemulsion war die Negativschicht nach der in bekannter Weise vorgenommenen Exposition und Entwicklung der von Bellach beschriebenen ähnlich:

1. In der Oberflächenschicht sind die Teilchen nicht sehr zahlreich.
2. In der mittleren Schicht haben sie charakteristische Formen.
3. In der unteren Zone liegen die kleineren Teilchen; sie werden immer kleiner, je tiefer sie liegen. Das schreibt Bellach dem Eindringen des Entwicklers zu, aber wir werden später zeigen, daß ein wichtigerer Faktor die Tatsache ist, daß *die Entwicklung bei den am intensivsten belichteten Körnern beginnt.* Bei sehr langer Entwicklung erreichen diese Körner dieselbe Größe wie die anderen.

Tabelle 1. $^1/_{10}n$ Eisenoxalat.

2,0 Min. bei 20° C.

Nr.	Exposition C.M.S.	Dicke mm
2	2,04	0,0226
3	4,66	0,0223
4	7,75	0,0221
5	12,9	0,0223
6	27,9	0,0230
7	54,5	0,0255
8	113,0	0,0241

10 Min. bei 20° C.

Nr.	Exposition C.M.S.	Dicke mm
1	0,101	0,0115
2	0,204	0,0116
3	0,466	0,0118
4	0,775	0,0139
5	1,290	0,0195
6	2,790	0,0232

Tabelle 2.

$^1/_{10}n$ Eisenoxalat. Entwicklungsdauer und Dichte. Exp. = 1,38 C.M.S.

Zeit Min.	Dichte D	Dicke mm
2,0	0,130	0,0200
6,0	0,280	0,0207
8,0	0,349	0,0206
10,0	0,542	0,0203
∞	0,586	0,0203

1) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie. Abt. 3. S. 19.
2) Bellach, l. c. S. 56.

Betreffs der Schichtdicke wurden folgende Tatsachen festgestellt:

1. Bei konstanter, kurzer Entwicklung ist die Tiefe des Bildes von der Exposition unabhängig.

2. Mit zunehmender Entwicklungsdauer nimmt die Tiefe rasch bis zu einem Maximum für jede Exposition zu, nach dem sie konstant bleibt.

3. Bei langer Entwicklung nimmt die Tiefe mit der Exposition noch etwas zu, wobei natürlich der Gelatineschicht durch die Dicke eine Grenze gesetzt ist.

Jede Messung ist das Mittel von zehn jedesmal neu vorgenommenen Einstellungen, die sich auf verschiedene Teile der Gelatineschicht beziehen.

Über die Korngröße.

Über den Einfluß der Exposition und der Entwicklung auf die Korngröße sind viele einander widersprechende Beobachtungen veröffentlicht worden.[1]) Unsere Beobachtungen stimmen für die ersten Stufen der Entwicklung mit denen von Schaum und Bellach überein, aber bei längerer Entwicklung kommen wir zu etwas anderen Schlußfolgerungen. Wir können sie folgendermaßen zusammenfassen:

Wenn γ, der Entwicklungsgrad, klein ist, so wächst die Korngröße mit der Exposition.

Mit zunehmender Entwicklungsdauer nimmt auch die Korngröße zu, bis *sie bei* γ_∞ *unabhängig von der Exposition ist.*

Außer durch diese mikrometrische Messung des Durchmessers wurde seine mittlere Größe dadurch erhalten, daß der Umriß der Körner mit Hilfe eines Reflektionssystems[2]) auf kariertes Papier gezeichnet und dann der *Rauminhalt* bestimmt wurde. Auf die kleinsten Körner, für die die mikrometrischen Messungen nur angenähert richtig sind, konnte diese Methode nicht angewendet werden. Der mittlere Durchmesser nach der „Flächeninhaltsmethode" ist das Mittel aus dem größten und dem kleinsten und ist zum Vergleich neben dem mikrometrischen Durchmesser angegeben. Die Resultate sind die Mittel aus zwanzig Beobachtungen und die für die Flächeninhaltsmethode aus zehn.

Einfluß der Exposition.

Tabelle 3. Entwickelt 2 Min. in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat bei 20° C.

Nr.	Exposition C.M.S.	Mikrodurchmesser mm	Flächeninhalt qmm	Mittlerer Durchmesser mm
1	1,03	0,00114	$1,23 \times 10^{-6}$	0,00101
2	1,87	0,00112	1,45	0,00121
3	3,10	0,00124	1,35	0,00123
4	5,17	0,00135	1,82	0,00130
5	11,8	0,00140	1,90	0,00152
6	22,0	0,00162	2,10	0,00182
		Mg = C . 920		Mg = C . 1360

1) Bellach, l. c. S. 72.

2) Ebenda S. 76.

Für die Exposition wurde eine Intensitätsskala bei konstanter Zeit benutzt. Durch Änderung der Zeit bei konstanter Intensität wurden ähnliche Resultate erhalten.

Einfluß der Entwicklung.

Tabelle 4.

Exposition 1,38 C.M.S. Entwickelt in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat bei 20° C.

Zeit Min.	Dichte	Mikro-durchmesser[1]) mm	Durchmesser[2]) mm
2,0	0,150	0,00103	0,0008
6,0	0,280	0,00124	0,0010
8,0	0,349	0,00157	0,0014
16,0	0,542	0,00160	0,0016
∞	0,586	0,00167	0,0017

Korngröße bei unendlicher Entwicklung.

Für mäßig lange Expositionen und für längere Entwicklung konnten die Messungen nicht direkt auf der Platte vorgenommen werden. Es wurden daher Präparate hergestellt und die Körner gemessen und photographiert.

Tabelle 5.

In $^1/_{125}n$ Eisenoxalat bis zu γ_∞ entwickelt.

Exposition C.M.S.	Dichte	Mikro-durchmesser mm	Flächeninhalt qmm	Durchmesser mm
2,04	0,277	0,00145	$1{,}94 \times 10^{-6}$	0,00135
4,66	0,966	0,00150	2,17	0,00165
7,75	1,496	0,00137	1,90	0,00152
12,90	2,400	0,00156	2,14	0,00171
27,90	3,400	0,00149	1,90	0,00159
54,30	4,39	0,00151	2,18	0,00165
209,0	—	0,00140	2,03	0,00156

Es ist daher im allgemeinen $S = \varphi(\gamma, E)$, aber für γ_∞ ist S unabhängig von der Exposition E. (Siehe die Tafel, Fig. I. u. II.)

1) Für die mittlere Schicht.
2) Für die untere Zone.
3) Von Präparaten.

Einfluß von Bromid.

Tabelle 6.

Nr.	Exposition C.M.S.	Durchmesser *A* mm	Durchmesser *B* mm
1	1,01	0,0009	Fehlt
2	2,04	0,00094	Punkte
3	4,66	0,00105	Punkte
4	7,75	0,00114	0,0008
5	12,90	—	0,00085
6	27,9	0,0143 [3])	0,00103
7	54,5	—	0,00123
8	113,0	0,0165 [3])	0,00145

Diese wurden eine Minute lang in $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat entwickelt, *A* ohne Bromid, *B* mit $^1/_{200}\,n$ KBr.

Das bestätigt die Beobachtung von Bellach, daß Bromid die Korngröße verringert. Außerdem müssen wir bemerken, daß der Einfluß um so größer ist, je kleiner die Exposition ist. Ferner fanden wir, daß die Korngröße mit wachsender Bromidkonzentration abnimmt.

Bromid bei unendlicher Entwicklung.

Tabelle 7.

In $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat und mit $^1/_{200}\,n$ KBr bis zu γ_∞ entwickelt.

Nr.	Exposition C.M.S.	Mikro-durchmesser mm	Flächeninhalt qmm	Mittlerer Durchmesser mm
1	2,04	0,00142	$1,7 \times 10^{-6}$	0,00135
5	27,9	0,00137	1,9	0,00142
8	209,0	0,00172	2,0	0,00139
		Mg = 920		Mg = 1300

Wenn man diese Tabelle mit Tabelle 5 vergleicht, so sieht man, daß die Körner bei unendlicher Entwicklung in einem mit Bromid versetzten Entwickler dieselbe Größe erreichen als in einem ohne Bromid. (Siehe die Tafel, Fig. III. u. IV.)

Über die Zahl der Körner und die Exposition.

In der Oberflächenschicht. Hierfür wurden Mikrophotographien (500fache Vergrößerung) angefertigt und die Körner auf einem gegebenen Flächenstück des Negativs gezählt. Die Werte sind das Mittel aus zwanzig Beobachtungen.

Tabelle 8.

10 Min. lang in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat entwickelt.

Nr.	Exposition C.M.S.	Anzahl auf dem sichtbaren Flächenstück	Anzahl auf 1 qmm der Schicht
2	0,187	17,1	192×10^2
3	0,310	16,2	181
4	0,517	18,8	211
5	1,18	17,8	199

Wie man ersieht, ist für mäßig lange Entwicklung die Zahl der Körner auf der Oberfläche konstant.

In der Dicke der Schicht. Diese wurden direkt unter dem Mikroskop unter Zuhilfenahme eines Mikrometers mit Quadraten gezählt. Die Werte gelten für 25—30 Quadrate, wobei die Ablesungen in verschiedenen Teilen der Schicht gemacht wurden. Die Volumeinheit ist ein Prisma von 1 qmm Grundfläche und einer Höhe gleich der Dicke der Schicht. Es fand sich, *daß die Körnerzahl mit der Exposition wächst und für mäßig lange Entwicklung nahezu proportional der Dicke ist.* Da dieses das Gegenteil von Bellachs Resultaten ist, so wurden verschiedene Reihen von Versuchen durchgeführt, und zwar mit möglichst weitem Umfang in der Exposition und Entwicklung; sie bestätigten das vollkommen. Der Schluß wurde ferner dadurch geprüft, daß Schnitte durch die Schicht gemacht wurden. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn die entwickelte Schicht von der Platte losgelöst und in Gummischleim aufgerollt wurde. Ein kleines Stückchen wurde dann in einem Gefriermikrotom zum Erstarren gebracht und dann geschnitten. Das gab eine Spirale, die verschiedene Töne umfaßte, und man konnte leicht sehen, daß die Kornzahl mit der Exposition zunahm, die Tiefe des Bildes aber nur wenig. Das Aussehen stimmte mit Abneys Beschreibung[1]) überein: „Bei kurzer Belichtung liegen die Körner hauptsächlich nahe an der Oberfläche dicht bei einander. Mit zunehmender Exposition füllt sich die Schicht dahinter mit Körnern an und sie wachsen zusammen."

Tabelle 9.

6,0 Min. in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat entwickelt.

Nr.	Exposition C.M.S.	Anzahl auf 1 qmm sichtbar	In der Raumeinheit
1	0,04	2,90	$27,3 \times 10^3$
2	0,081	2,46	23,4
3	0,184	3,21	30,2
4	0,312	6,10	57,5
5	0,52	7,58	71,0
6	1,12	8,34	78,5

Mg = C. 1000.

1) Abney, Phot. Journ. 1898.

1 und 2 waren unter dem „Schwellenwert". Offenbar wächst die Körnerzahl mit der Exposition. Das bestätigten auch noch andere Versuche, wenigstens in dem Umfang, als es die Dichte gestattete. An Dichten über 0,3—0,4 konnten keine Messungen mehr ausgeführt werden; aber man kann sehen, daß die Korngröße bei äußerster Entwicklung konstant ist (Tabelle 5). Dennoch wuchs die Dichte von 0,277 bis auf 4,39 oder auf das Sechzehnfache. Da nun kein entsprechendes Wachstum in der Korngröße stattgefunden hatte, so muß die Zahl der Körner zugenommen haben.

Einfluß der Entwicklung.

Tabelle 10.

Gewöhnliche Wrattenplatte. Exposition: 0,25 C.M.S.
Bei 20° in $^{1}/_{10}n$ Eisenoxalat entwickelt.

Nr.	Zeit Min.	Anzahl auf 100 qmm sichtbar	In der Raumeinheit
1	0,5	3,35	$31,5 \times 10^3$
2	1,0	3,54	33,3
3	2,0	6,10	57,5
4	2,5	6,45	62,5
5	3,5	7,20	67,8
6	7,0	8,58	80,8
7	9,0	10,03	94,5
8	14,0	10,50	99,0
9	20,0	10,40	98,9

10
5
Kornzahl
0
10
20
Entwicklungsdauer.

Kurve I.

Die Kornzahl wächst anfangs rasch, dann stufenweise, bis das Maximum erreicht ist. Das stimmt mit Bellachs Resultaten überein.

Exposition durch die Glasseite.

Zwei Platten wurden hinter dem Sektorenrad in genau der gleichen Weise belichtet und 10 Minuten lang in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat bei 15° entwickelt. Die eine war von der Glasseite, die andere von der Schichtseite, aber hinter einer Glasplatte, belichtet. Nach dem Fixieren zeigten sie zwar beide 5 Streifen, aber die Dichten der von der Glasseite her belichteten Platte waren beträchtlich geringer als die der anderen. Das stimmt mit den Beobachtungen von Abegg[1]) und Bellach[2]) überein.

Dicke der Negativschicht.

Nr.	Exposition C.M.S.	Dicke (a) mm	*D* (a)	Dicke (b) mm	*D* (b)
1	10	0,0204	—	0,0192	—
2	5	0,0199	0,110	0,0180	0,257
3	2,5	0,0188	0,042	0,0153	0,098
4	1,25	0,0181	—	0,0152	0,027
5	0,62	0,0148	—	0,0152	—

(a) Glasseite. (b) Luftseite.

Die Tiefe ist für beide Platten genau dieselbe. In Übereinstimmung mit Abegg erschienen alle Körner der von hinten belichteten Platte gleichmäßig entwickelt, während Bellach seine Präparate als denen der von vorn belichteten Platte ähnlich beschreibt, d. h. die oberste Schicht mit wenigen und kleinen Partikelchen, in der Mitte die charakteristische Schicht und die unterste mit sehr kleinen Partikelchen. Unsere Platten stimmten offenbar, der Beschreibung nach, mit denen von Abegg überein, da sich das Wachstum der Korngröße im umgekehrten Sinne wie in der von der Schichtseite belichteten Platte zeigte. Der offenbare Unterschied in der Beschreibung ist wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben, daß Bellach eine kurze Entwicklung, 110 Sekunden, mit einem starken Entwickler, Abegg dagegen eine längere Standentwicklung benutzte, die den von den Verfassern gewählten Bedingungen viel ähnlicher ist. Das Resultat zeigt, daß unter sonst gleichen Verhältnissen *das Korn, das die meiste Belichtung erhält, am reaktionsfähigsten ist, und daß da die Entwicklung beginnt.*

So fanden wir für eine 1,25 C.M.S.-Exposition:

	Mikrodurchmesser mm	Fokus div.
Filmseiten-Platte	0,00135	76,0
	0,0008	74,6
Glasseiten-Platte	0,00106	79,5
	0,00140	77,0

1) R. Abegg u. Cl. Immerwahr, Wien. Sitzungsber. **114.** Abt. 2a. 1900.
2) l. c. S. 61.

Die Körnerzahl war in der von der Luftseite her belichteten Platte größer. Für 1 qmm der Schicht:

Luftseite . . . . . . 132×10^3,
Glasseite . . . . . . 71×10^3,

während Abegg und Immerwahr $41{,}0 \times 10^3$ und $32{,}5 \times 10^3$ angeben. Sowohl die Dichten als auch die Körnerzahlen sind für die von der Luftseite belichtete Platte größer. Abegg schreibt das der Verhinderung der Halogendiffusion zu. Brauns[1]) Beobachtung über die Rolle, die der Sauerstoff bei der Entstehung des latenten Bildes spielt, mag indessen dafür ebenfalls in Betracht kommen. Möglicherweise steht damit auch die Feststellung von Wulf[2]) im Zusammenhang, daß die Lichtempfindlichkeit bei dem sogenannten photoelektrischen Effekt wächst, wenn der Potentialabfall der Elektrode gegen das Gas der Umgebung zunimmt.

Die allgemeinen Resultate der mikroskopischen Untersuchung stehen im Einklang mit der oben angegebenen Theorie der Entwicklung. Jedes Korn bildet bei der Entwicklung ein mehr oder weniger isoliertes System; nur neigen die Körner bei hohen Expositionen, wenn sie dichter aneinander liegen, dazu, Aggregate miteinander zu bilden. Die Dicke der Reaktionsschicht beträgt 0,02—0,04 mm, ein Wert, der dem von Brunner für viele heterogene Reaktionen gefundenen ähnlich ist. Aber in diesem Fall *liegt die feste Phase ganz in der Schicht.* Die Diffusion des Entwicklers kann man in zwei Teile teilen: 1. die Diffusion durch die Gesamtschicht δ, 2. durch die Mikroschicht δ', die, von der Größenordnung von 0,0005 mm, das Korn umgibt. Das ist die wirkliche Reaktionsschicht, und die Reaktion ist, abgesehen davon, daß hier keine Konvektion stattfindet, der Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloïdale Metalle durchaus ähnlich.

Da die Diffusion durch die Gelatine stattfinden muß, so kann ihre Struktur und ihr Zustand die Geschwindigkeit beeinflussen. Davon soll später die Rede sein. Die Tatsache, daß sich die Korngröße bei kurzer Entwicklungsdauer oder besser bei niedrigem Entwicklungsfaktor mit der Exposition ändert, zeigt, daß die „Reaktionsfähigkeit" des einzelnen Haloïdkorns eine stetige Funktion der Exposition ist. Daher sind bei niedrigen Entwicklungsfaktoren Abweichungen von dem Gesetz der konstanten Dichteverhältnisse möglich, aber schwer zu bestimmen. *Solche Abweichungen werden um so mehr hervortreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit des chemischen Prozesses sich derjenigen des Diffusionsprozesses nähert.*

Die hier gezogenen Schlüsse haben wir für andere Entwickler bestätigen können und wir hoffen sie später im Zusammenhang mit der allgemeinen Untersuchung über diese zu veröffentlichen. Seit dem Abschluß dieser Arbeit haben die Herren Lumière[3]) und Wallace[4]) kurze Studien über die Korngröße veröffentlicht. Ihre Ergebnisse widersprechen

1) Braun, diese Zeitschr. **2**. 290. 1904.
2) Th. Wulf, Ann. d. Phys. (IV.) **9**. 946.
3) Lumière, diese Zeitschr. **2**. 256. 1904.
4) Wallace, Astrophysical Journal 1905.

den unsrigen nicht, aber sie scheinen den Einfluß des Entwicklungsgrades γ bei allen ihren Beobachtungen nicht genügend berücksichtigt zu haben.

Die ersten Stufen der Entwicklung. Wertvollen Aufschluß über die Entwicklungsgeschwindigkeit können wir aus der „Zeit des Erscheinens" des Bildes, die eine Funktion davon ist, erhalten. Im Jahre 1893 hat Herr Watkins auseinandergesetzt, daß die Zeit des Erscheinens für irgend ein Reduktionsmittel genau die Geschwindigkeit, mit der es arbeitet, angibt, und daß irgend eine Veränderung im Alkali, in der Temperatur oder der Stärke die Zeit, die zum Erreichen einer gegebenen Dichte oder eines gegebenen Entwicklungsfaktors nötig ist, in demselben Maße wie die Zeit des Erscheinens des Bildes beeinflußt. Allgemein ausgedrückt: $T_D = W \cdot T_A$, wo T_D die Zeit für die Dichte D, T_A die Zeit des Erscheinens und W eine Konstante ist.

Diese Regel ist mit gutem Erfolge für die Zeitbestimmung der Entwicklung praktisch verwendet worden, aber die obige Definition ist zu umfassend, weil sowohl das Experiment als auch die Theorie zeigt, daß so eine einfache Beziehung für viele gemischte Entwicklerlösungen nicht mehr gültig ist. Die folgenden Schlußfolgerungen aus der Theorie der Reaktionsordnung[1]) erklären sowohl die Regel als auch die Abweichungen davon.

Wenn zwei analoge Reaktionen fortwährend Teile der Gesamtumwandlung bilden, so stehen die dafür notwendigen Zeiten im umgekehrten Verhältnis wie die Geschwindigkeitsfaktoren.

Natürlich wird dabei angenommen, daß der Reaktionsverlauf noch durch dieselbe Funktion der Veränderlichen dargestellt wird. Wenn Versuche bei verschiedenen Konzentrationen zu demselben Bruchteil von diesen führen, so gelten folgende Beziehungen: Für Reaktionen erster Ordnung sind die Zeiten den Konzentrationen umgekehrt proportional, für Reaktionen zweiter Ordnung sind sie den Quadraten umgekehrt proportional und so fort. Auf die Entwicklung können wir das folgendermaßen anwenden. Die zuerst sichtbare Dichte, d. h. die erste Unterscheidung zwischen exponierten und nicht exponierten Stellen, ist eine physiologische Konstante und eine bestimmte Dichte Θ, die wir den Schwellenwert[2]) nennen. Daher ist Θ immer für die gleiche Exposition, d. h. für dieselbe schließliche Dichte, *ein gleicher Teil der Gesamtdichte*; und deshalb ist ϑ die Zeit des Erscheinens, d. h. für die Dichte Θ, der reziproke Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten und wird in ähnlicher Weise wie dieser durch die Konzentration usw. beeinflußt.

Bei verschiedenen Enddichten und bei konstanter Entwicklung sind die Werte von ϑ die reziproken Werte zu den schließlichen Dichten D_1, D_2 usw. Natürlich ist hier Θ ein gleicher Bruchteil der Gesamtoxydation des Reduktionsmittels.

Sind D_1 und D_2 irgend zwei schließliche Dichten und ist λ eine bestimmte Dichte, wo $D_1, D_2 =$ oder $> \lambda$ ist, und bezeichnen wir die

1) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. 2. Aufl. Bd. 2. S. 236.

2) Diese Tatsache beruht auf dem Vorhandensein eines Schwellenwertes der Perzeption des Kontrastes durch das Auge.

entsprechenden Erscheinungszeiten mit ϑ_1 und ϑ_2 und die entsprechenden Zeiten zur Erreichung von λ mit t_1 und t_2, so haben wir: $t_1 / \vartheta_1 = t_2 / \vartheta_2 = t_n / \vartheta_n = k \cdot W$. Der numerische Wert ist dem Vielfachen von Watkins proportional und unabhängig von der Konzentration; er hängt allein von der Geschwindigkeitsfunktion ab.

Der allgemeine Satz gilt nur für einfache Reaktionen und nicht für solche, die „stufenweise" oder in Gegenwart eines „Katalysators" vor sich gehen. *Dieselben Grenzen gelten für die Entwicklung*, und das Vorkommen der anfänglichen Störungen, die bei den speziellen Entwicklern verschieden sind, geben vielleicht von der weitgehenden Schwankung des Watkinsfaktors für verschiedene Entwickler und ebenso von ihrer Änderung bei demselben Reduktionsmittel Rechenschaft. *Nur für Entwickler*, bei denen das Gleichgewicht zwischen Reduktionspotential und Diffusionsvermögen innerhalb gewisser Grenzen vorhanden ist, wird W konstant sein, da bei einem so kleinen Teil der Gesamtumwandlung leicht Abweichungen werden vorkommen können und da doch die Funktion der Entwicklung genau dieselbe bleiben wird.

Die Verfasser haben die Benutzung der „Zeit des Erscheinens" für die Untersuchung der Entwicklungskinetik eingehend entwickelt. Die ähnlichste Verwendung einer solchen Untersuchungsmethode in der chemische Dynamik ist A. von Öttingens[1]) Untersuchung über die Zersetzung von Thiosulfat durch Säuren, bei der die „Zeit des Erscheinens" der Schwefelausscheidung beobachtet wurde. Die dort erörterten einschränkenden Bedingungen für die experimentelle Genauigkeit gelten auch für die Entwicklung. Die Zeit darf nicht so kurz sein, daß der äußerste Fehler der Messung das Resultat ernstlich beeinflußt, noch so lang, daß über die genaue Zeitbestimmung ein Zweifel herrschen kann. Die Beobachtungen sind im Dunkelzimmer gemacht, doch bei möglichst starkem, beständigen Rotlicht. Der hierdurch veranlaßte Schleier ist unwesentlich.

Die Zeitbestimmung wurde mit einer Arretieruhr mit $^1/_5$ Sekunden vorgenommen; von jeder Zeit wurden verschiedene Beobachtungen gemacht und aus diesen das Mittel genommen. Alle Vergleichsmessungen wurden gleichzeitig ausgeführt. Die Methode ist innerhalb der verwendeten Grenzen auf etwa $2\,^0/_0$ genau.

Einfluß der Konzentration bei Verwendung von Eisenoxalat.

Tabelle 11.

Gewöhnliche Wrattenplatte; Exposition 8 C.M.S.

Konzentration	T_A in Sek.	Mittel T_A	C = Produkt
0,2 *n*	22,0, 19,0, 19,0, 18,8	19,7	3,94
0,1 *n*	40,4, 40,0, 40,2	40,1	4,01
0,05 *n*	81,0, 79,8, 80,5	80,4	4,02
0,025 *n*	160,2, 158,2, 157,0	158,4	3,96
		Mittel	3,98

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**; vergl. auch H. Landolt, Ber. **19**. 1317. 1886.

Das zeigt, daß von $^1/_5 n$ bis $^1/_{40} n$ die Geschwindigkeit sogar bei dieser ersten Stufe der Entwicklung der Konzentration direkt proportional ist.

Temperatur und Entwicklungsgeschwindigkeit.

Der Versuch zeigte, daß die Änderung der Temperatur die Dichteverhältnisse nicht beeinflußte. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante $K = \frac{1}{t} \lg \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$ wurde gemessen und ebenso derjenige auf $V = 1 / T_A$. In diesem Falle wurden vier Messungsreihen ausgeführt, die das Intervall von 0° C. bis 30° C. umfaßten. Die durch Interpolation reduzierten Resultate finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 12.

In $^1/_{12{,}5} n$ Eisenoxalat entwickelt.

Temperatur °C.	Absolut	Geschwindigkeit	V Mittel
− 0,8	272,2	1,00	1,00
± 0,0	273,0	1,01	1,01
+ 5,2	278,2	1,29	1,29
6,7	279,7	1,33	1,33
9,2	281,2	1,42, 1,56, 1,51	1,50
15,0	288,0	2,126	2,13
20,0	293,0	2,50	2,50
25,0	298,0	3,29	3,29
30,0	303,0	4,35	4,35

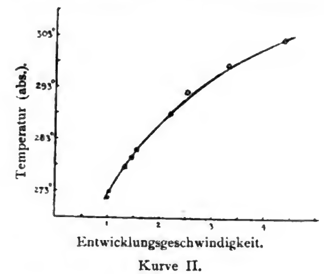
Es fand sich, daß van't Hoffs Gleichung $\frac{d \log K}{d T} = \frac{A}{T^2}$[1]) in der integrierten Form $\log K = -\frac{A}{T} + C$ die Resultate ziemlich genau darstellt.

Tabelle 13.

C gefunden zu 7,60.

Temperatur	A	V beob.	V ber.	Δ %
272,0	1794	1,00	0,982	− 1,8
273,0	1798	1,01	0,991	− 1,9
278,2	1807	1,29	1,290	0,0
279,7	1911	1,33	1,380	+ 4,0
281,2	1806	1,50	1,506	+ 0,4
288,0	1806	2,13	2,133	+ 0,1
293,0	1817	2,50	2,69	+ 8,0
298,0	1813	3,29	3,467	+ 5,0
303,0	1807	4,35	4,361	+ 0,25

1) J. H. van't Hoff, Kgl. Svenska Vet. Hdl. **21.** Nr. 17. 1885.



Entwicklungsgeschwindigkeit.

Kurve II.

Die Kurve ist aus der Gleichung $\lg K = -1806/T + 7{,}60$ berechnet.

Der Temperaturkoeffizient für 10° von 0° bis 30° C. ist

$$(K + 10^0)/K + 1{,}7.$$

Die Richtigkeit dieser Resultate ist durch Messungen von K', dem mittleren Koeffizienten, dargetan.

Tabelle 14.

Temperatur °C.	K' gef.	K' ber.	Δ %
9,6	0,0632	0,0632	—
20,8	0,0870	0,0891	+ 2,2
30,7	0,1174	0,1210	+ 2,0

Der Temperaturkoeffizient.

Bodenstein[1]) und Senter[2]) haben gezeigt, daß der Wert des Temperaturkoeffizienten für 10° ein Kriterium für heterogene Reaktionen ist. Bei chemischen Reaktionen in homogenen Lösungen ist der Wert im allgemeinen 2—3,[3]) während Brunner für die Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoësäure in Wasser 1,5 fand. Für Diffusionsprozesse sollten wir einen Wert von etwa 1,5 erwarten, der sich für verschiedene Körper nicht sehr ändert.

Nun haben wir gefunden, daß der Ausdruck $K = \frac{1}{t} \lg \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$ als Maß der Entwicklungsgeschwindigkeit für die meisten Entwickler dienen kann. Eine vorläufige Studie über den Temperaturkoeffizienten für verschiedene Emulsionen und Entwickler ergab folgende Resultate:

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **49.** 42. 1904.

2) Proc. Roy. Sol. **74.** 214.

3) van't Hoff, Vorlesungen Bd. I. S. 225.

Tabelle 15.

Reduktionsmittel	Emulsion *A*	*B*	*C*
FeC_2O_4	1,60	1,90	1,70
FeFl	1,52	—	—
Fe-Citrat	1,54	—	—
$C_6H_4(OH)_2$ p	—	2,10	—
$C_6H_4(OH)_2$ o	—	2,80	—

Der Temperaturkoeffizient überschreitet oft den Wert, den man nach der Diffusionstheorie erwarten sollte. Aber im Falle der Entwicklung müssen wir, wie die folgende Betrachtung zeigen wird, mit der Anwendung des Kriteriums vorsichtig sein.

Außer dem Wachstum der Diffusivität (der Beweglichkeit des reduzierenden Moleküls) müssen wir ebenso erstens die Änderung des Widerstandes gegen die Diffusion in der Gelatine in Betracht ziehen und zweitens bei gemischten Entwicklerlösungen auch die Änderung der Konzentration des reduzierenden Ions durch Änderung des chemischen Gleichgewichts, besonders bei alkalischen Entwicklern. Unter diesen Bedingungen *deutet ein hoher Temperaturkoeffizient bei der Entwicklung nicht notwendig darauf hin, daß die Geschwindigkeit die der chemischen Reaktion ist.*

Im Falle des Eisenoxalats wurde van't Hoffs theoretische Formel, die eine Deduktion aus der Reaktionsisochore ist, benutzt. Das ist für die Diffusionserscheinungen, streng genommen, nicht ohne weiteres richtig, und die beste Formulierung würde wahrscheinlich die gewöhnliche parabolische Interpolationsformel in der Form: $K_t = K_0 (1 + a t + b t^2)$ sein; ein Vergleich der Konstanten a und b für verschiedene Platten und Entwickler würde einen nützlichen Aufschluß über den Temperatureinfluß geben.

Der Widerstand der Gelatine.

Härtende Agentien, die den Schmelzpunkt der Gelatine erhöhen, sollen, wie man allgemein annimmt, die Entwicklungsgeschwindigkeit durch Änderung der Diffusivität ändern. Viele Emulsionen zeigen indessen einen solchen Einfluß nicht. So wurde beispielsweise bei einer Behandlung mit Formalin (40 % Formaldehyd) in einer Stärke von 4 % und mit zunehmender Einwirkungsdauer die Entwicklungsgeschwindigkeit nicht erniedrigt, obwohl die Schicht in heißem Wasser ganz unlöslich wurde.

Die allgemeine Theorie der Einwirkung härtender Agentien soll später bei der Zerstörung des „latenten Bildes" erörtert werden.

Tabelle 16.

Nr.	Entwicklungsdauer Sek.	T_a in Sek.	Mittel Sek.
1	0	24,0, 23,2, 24,0	23,7
2	30	24,0, 24,2, 23,8	24,0
3	60	24,0, 24,2, 23,4	23,9
4	120	23,6, 24,6, 24,0	24,0
5	240	24,0, 23,0, 23,4	23,4
6	8 % 10 Minuten	25,2, 23,4	24,3
			Mittel 23,9

Das „Eindringen" des Entwicklers.

Unter der Geschwindigkeit des Eindringens ist die Zeit verstanden, die das Reduktionsmittel zum Durchdringen der Reaktionsschicht δ gebraucht. Sie wurde folgendermaßen studiert:

Wenn die Platten durch die Glasseite hindurch belichtet werden, so wird das Bild dem Glas näher liegen und wir können erwarten, daß es erscheint:

1. zuerst auf der Vorderseite, wenn das Eindringungsvermögen des Entwicklers die Hauptrolle spielt, und

2. zuerst auf der Rückseite, wenn die größere Reaktionsfähigkeit der am meisten exponierten Teilchen der Hauptfaktor ist.

Es wurde ein Streifen einer gewöhnlichen Ilfordplatte durch die Glasseite hindurch exponiert, in Stücke geschnitten und bei 15° C. in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat entwickelt.

Die Werte von T_a geben die Mittel von vier Versuchen.

Tabelle 17.

Exposition	T_a Schichtseite Sekunden	T_a Glasseite Sekunden
Ilford		
300 C.M.S.	40,3	45,3
60 „	54,6	52,6
10 „	72,4	63,0
Gew. Wratten		
300 C.M.S.	94,2	90,4

Es erscheint also bei kurzen Belichtungen die Rückseite vor der Vorderseite, aber mit zunehmenden Expositionen werden die beiden Zeiten gleich und eventuell erscheint das Bild vorne zuerst. Das bestätigte sich bei Platten, die im Sensitometer belichtet waren.

Platten, die in der gleichen Weise, aber von vorn belichtet sind, zeigen das Bild stets zuerst vorne; die verhältnismäßigen Zahlen für die Zeit waren etwas größer, der absolute Wert von T_a immer geringer.

Das obige Phänomen können wir auf Grund folgender Betrachtungen über die Mikroskopie des Bildes erklären:

1. Die absolute Schichtdicke der entwickelbaren Teilchen wächst mit der Exposition nur wenig.

2. Wenn man die Schicht von der exponierten Seite aus von oben nach unten rechnet, so vermindert sich die Reaktionsfähigkeit einer jeden Körnerschicht mit der Dicke. Die Schnelligkeit der Abstufung der Reaktionsfähigkeit hängt dann von der Exposition ab.

3. Bei kurzer Entwicklungszeit wächst das Eindringungsvermögen ungeheuer rasch. Ferner ist die Konzentration des Entwicklers, wenn er die untersten Schichten erreicht hat, durch die Diffusion und durch die Oxydation des entwickelbaren Bromsilbers etwas verringert. Es wird sich daher ein Konzentrationsunterschied in der Schicht zeigen.

4. Endlich werden die beiden Abstufungen im Falle der Exposition von der Luftseite in derselben Richtung liegen und einander verstärken.

Für Expositionen von der Rückseite werden die Abstufungen dem Sinne nach entgegengesetzt sein, und, je nachdem der eine oder der andere Faktor vorherrscht, werden die vorderen oder die hinteren Schichten zuerst erscheinen.

Dieses Resultat steht im Einklang mit dem mikroskopischen Befunde, daß die am meisten exponierten Körner, unter sonst gleichen Bedingungen, die größere Reaktionsfähigkeit besitzen und daß bei ihnen die Entwicklung beginnt.

In betreff der absoluten Zeit, die der Entwickler zum Durchdringen der Schichtdicke nötig hat, kann man folgendermaßen zu einer ungefähren Vorstellung gelangen: Bei einer Ilfordschicht, deren (γ, t)-Kurve bekannt war, war die *kürzeste* Zeit des Erscheinens auf der Rückseite für irgend eine Exposition von hinten bei einer Entwicklung mit $^1/_{10}\,n$ Eisenoxalat und bei 15^0 ungefähr 10 Sekunden. Nun war die halbe Entwicklungsperiode, d. h. für $\frac{\gamma_\infty}{2}$, unter diesen Bedingungen 5 Minuten. Weiterhin ist der durch unvollständiges Durchdringen hervorgerufene Fehler nur von sehr kleiner Größenordnung, und wir werden überdies später Gründe für die Annahme beibringen, daß eine chemische Induktion im allgemeinen größer ist als irgend eine Diffusionsinduktion. Für einen genauen Vergleich der Geschwindigkeiten ist indessen zur Vermeidung eines Fehlers bei der Nullpunktsbestimmung der Zeit die Form $K = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\gamma_\infty - \gamma_1}{\gamma_\infty - \gamma_2}$ [1]) sehr brauchbar.

Wir haben gefunden, daß der Temperaturkoeffizient bei der Entwicklung ein unzureichendes Kriterium für die Unterscheidung der Diffusion von der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist. Wir glauben indessen, daß in der Einwirkung von löslichen Bromiden ein solches Kriterium existiert, und hoffen in einer Erörterung hierüber und über die Umkehrbarkeit der Entwicklung zeigen zu können, daß der Entwicklungsprozeß im allgemeinen wahrscheinlich in zwei Phasen verläuft, wobei in der ersten Periode die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion im Vergleich zur Diffusion gering ist, während in der zweiten das Umgekehrte gilt. Es ist die Geschwindigkeit der zweiten Periode, die gewöhnlich gemessen wird.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, zum Schluß Herrn Prof. Sir William Ramsay, F. R. S., für das Interesse, das er unserer Untersuchung entgegengebracht hat, unseren besten Dank auszusprechen.

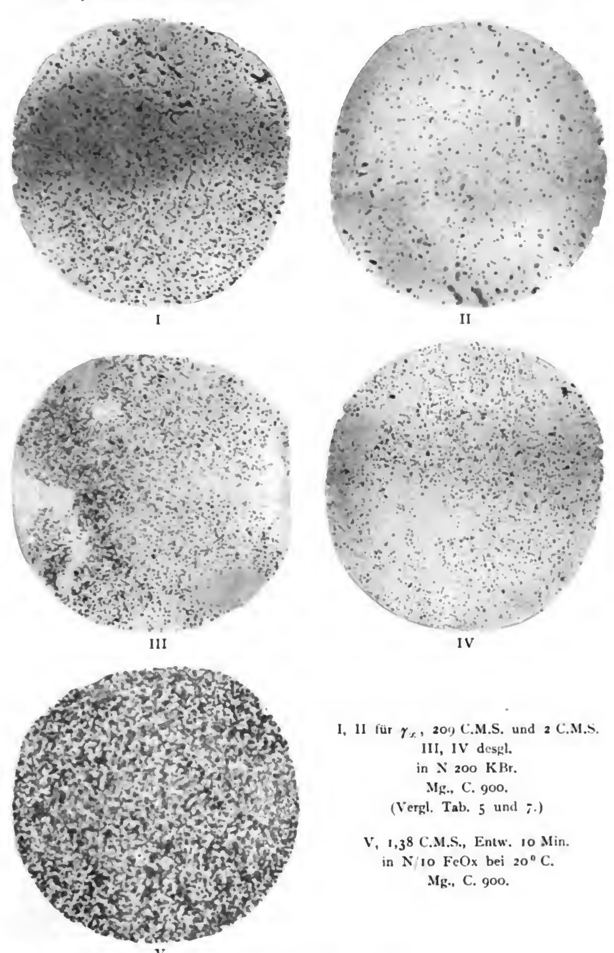
Beschreibung der Tafel.

Die Figuren I—IV stammen von Präparaten, die, wie auf S. 355 beschrieben, angefertigt sind.

Figur V wurde direkt von der Platte photographiert und zeigt die Körner *in ihrer richtigen Lage*; die großen „Aggregate“ sind mehr durch optische Übereinanderlagerung der Körner als durch physikalische Fusion entstanden.

1) Senter, l. c. S. 203. — Ostwald, Phys.-chem. Messungen. S. 455.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.



I, II für γ_∞, 209 C.M.S. und 2 C.M.S.
III, IV desgl.
in N/200 KBr.
Mg., C. 900.
(Vergl. Tab. 5 und 7.)

V, 1,38 C.M.S., Entw. 10 Min.
in N/10 FeOx bei 20° C.
Mg., C. 900.

Sheppard und Mees.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 10.

Über die Veränderlichkeit der Diamidophenolentwickler und ihre Konservierung.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

(Aus dem Französischen übersetzt von Ella Schaum.)

Die bemerkenswerten Eigenschaften des Diamidophenols, besonders seine große entwickelnde Kraft und seine Entwicklungsfähigkeit auch bei Abwesenheit von Alkali haben bekanntlich seine Anwendbarkeit sehr begünstigt.

Trotz der Leichtigkeit, mit welcher man diesen Entwickler im Augenblick des Gebrauchs bereiten kann, hat er sich doch nicht in dem Maße allgemein eingebürgert, als man annehmen sollte, und zwar aus dem Grunde, weil er sehr schnell seine reduzierende Fähigkeit verliert.[1])

In der vorliegenden Abhandlung haben wir versucht, die Ursache der Veränderung der Diamidophenolentwickler festzustellen und die Mittel zur Erhaltung dieser entwickelnden Lösungen zu finden.

Man hat bisher geglaubt, daß die wichtigste dieser Ursachen gegeben sei in der Leichtigkeit der Aufnahme von Luftsauerstoff durch die mit Natriumsulfit versetzten Lösungen. Man kann in der Tat annehmen, daß, wenn das Natriumsulfit die Rolle des Alkali in dem Entwickler spielt, dieser seine Hervorrufungsfähigkeit verliert, sobald der als Alkali wirkende Körper hierzu nicht mehr fähig ist.

Man kann immerhin annehmen, daß die gelbe, später braune,

1) Da die Geschwindigkeit, mit welcher sich diese Verminderung des Reduktionsvermögens vollzieht, mit der Temperatur der Flüssigkeit variiert, so ist es unmöglich, genau die Zeit anzugeben, nach welcher ein normaler Diamidophenolentwickler unbrauchbar wird. Immerhin kann man experimentell feststellen, daß, wenn man diesen Entwickler in einer enghalsigen, nicht verschlossenen und bis zur Hälfte gefüllten Flasche bei ungefähr 17° aufbewahrt, seine Entwicklungsfähigkeit immer kleiner wird, um nach ca. 20 Tagen Null zu werden.

dann rote Färbung, welche die Lösung parallel mit der Abnahme des Entwicklungsvermögens annimmt, der fortschreitenden Oxydation des Diamidophenols infolge der Zerstörung des Sulfits zuzuschreiben ist.

Wir haben erkannt, daß diese allgemein angenommene Hypothese ungenau und diese Veränderung der Diamidophenolentwickler nicht der Zerstörung des Sulfits, sondern der Oxydation des Diamidophenols durch den Luftsauerstoff zuzuschreiben ist, die durch die Gegenwart des Sulfits zwar verzögert, nicht aber verhindert wird.

Wenn man die Menge des Sulfits bestimmt, welche ein normaler Diamidophenolentwickler von folgender Zusammensetzung

Wasser	1000 ccm,
Diamidophenol . . .	5 g,
Natriumsulfit (wasserfrei)	30 g

enthält, wenn er jede Entwicklungsfähigkeit deutlich verloren hat und wenn die Lösung dunkelrot gefärbt ist, so stellt man fest, daß er noch 75 % der ursprünglichen Sulfitmenge enthält, die völlig genügt, um mit einem frischbereiteten Entwickler ein der normalen Lösung nahestehendes Hervorrufungsvermögen zu erhalten.

Andererseits stellt man fest, daß, wenn man der erschöpften Lösung frisches Sulfit zufügt, man nicht merkbar ihre entwickelnden Eigenschaften vermehrt, während der Entwickler seine ursprüngliche Kraft wiedererhält, sobald man die anfängliche Menge von Diamidophenol-Chlorhydrat hinzufügt.

Es ist also jedenfalls die Zerstörung des Diamidophenols schuld an dem Verlust des Entwicklungsvermögens.

Um zu erkennen, ob diese Zerstörung von einer Oxydation durch den Luftsauerstoff herrührt, haben wir eine hermetisch (mit Paraffin) verschlossene Literflasche mit normalem Entwickler gefüllt und 1 Jahr lang stehen lassen. Auf diese Weise konnten wir feststellen, daß nach einer solch langen Zeit der Entwickler sich nur sehr schwach gelb färbt und sein Reduktionsvermögen nur wenig abgenommen hatte. Man kann also die Veränderung eines Diamidophenolentwicklers verhindern durch Aufbewahren in einer nicht verkorkten, mittels einer Schicht von Ligroin oder Petroleum abgeschlossenen Flasche, wodurch der Einfluß der Luft vermieden wird. Es ist also in Wirklichkeit der Luftsauerstoff, welcher diese Veränderung hervorruft.

Einfluß der Menge des Natriumsulfits.

Da das Natriumsulfit merklich die Oxydation des Diamidophenol-Chlorhydrats an der Luft verzögert, haben wir festgestellt, ob, wenn man die Menge des Sulfits in dem Entwickler vermehrt, man die Dauer seiner Haltbarkeit verlängern kann. Zu diesem Zweck wurde die Haltbarkeit eines normalen Entwicklers verglichen mit derjenigen von Lösungen, welche dieselbe Menge von Diamidophenol enthielten, aber geringere oder größere — bis zur Sättigung gesteigerte — Quantitäten von Sulfit. Die Lösungen enthielten 5 g Diamidophenol im Liter und folgende Mengen von Natriumsulfit:

Nr. 1.	Lösung	von	Diamidophenol	ohne Sulfit		
„ 2.	„	„	„	1 g	Sulfit	(wasserfrei)
„ 3.	„	„	„	2 „	„	„
„ 4.	„	„	„	5 „	„	„
„ 5.	„	„	„	10 „	„	„
„ 6.	„	„	„	15 „	„	„
„ 7.	„	„	„	30 „	„	„
„ 8.	„	„	„	50 „	„	„
„ 9.	„	„	„	75 „	„	„
„ 10.	„	„	„	100 „	„	„
„ 11.	„	„	„	150 „	„	„
„ 12.	„	„	„	200 „	„	„
„ 13.	„	„	„	250 „	„	„

Die Lösungen wurden in nicht verkorkten Literflaschen bei der nämlichen Temperatur aufbewahrt. Es wurde festgestellt, daß bis zum Gehalt von 3 % die Lösung sich um so weniger schnell färbte, je größer der Gehalt an Sulfit war; über diesen Gehalt hinaus war die Färbung innerhalb der nämlichen Zeit um so intensiver, je größer der Gehalt an Sulfit war. Bei der Lösung Nr. 13, welche gesättigt ist, steigert sich die Färbung viel schneller, als bei den übrigen. Sie verbreitet sich von der Oberfläche bis zum Grunde der Flüssigkeit, woraus wir erkennen, daß die Sauerstoffabsorption durch die Oberfläche schneller vor sich geht, als die Diffusion der oxydierten Flüssigkeit nach den tieferen Schichten der Lösung. Wenn die Veränderung des Diamidophenolentwicklers von der Oxydation des Sulfits herrührte, würde man das Gegenteil von dem tatsächlich beobachteten gefunden haben: Einmal müßten nicht nur die im Verhältnis an Sulfit reicheren Lösungen die zur Verhinde-

rung der Oxydation nötigen Mengen länger bewahrt haben, und andererseits müßten die höher konzentrierten Sulfitlösungen sich langsamer oxydiert haben. Wir haben tatsächlich in einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt, daß die Sulfitlösungen den Luftsauerstoff um so langsamer absorbieren, je konzentrierter sie sind.

Aufbewahrung konzentrierter Lösungen von Diamidophenol und Natriumsulfit.

Wir haben versucht, die Möglichkeit der Aufbewahrung des Diamidophenolentwicklers zu erhöhen, indem wir gleichzeitig seinen Gehalt an Diamidophenol und an Sulfit steigerten.

Zu diesem Zweck wurde einer mit Sulfit gesättigten Lösung (250 g pro Liter) die entsprechende Menge von Diamidophenol zugefügt (40 g pro Liter), so daß man die normale Lösung aus der konzentrierten durch Verdünnen mit 7 Vol. Wasser herstellen konnte.

Unter diesen Bedingungen wurde — selbst in gut verkorkten Flaschen — die Lösung viel schneller dunkel, als der ebenso aufbewahrte Normalentwickler, und es bildete sich nach kurzer Zeit ein brauner kristallinischer Niederschlag, der sich langsam vermehrte.

Man kann die Ursache leicht erkennen: je reicher die Lösungen an Sulfit sind, desto schneller oxydieren sie sich bei demselben Diamidophenolgehalt an der Luft. Man kann annehmen, daß das Sulfit zuerst die Base des Diamidophenolchlorhydrats nach folgender Gleichung frei macht:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\,.\,HCl\\NH_2\,.\,HCl\end{cases} + 2\,SO_3Na_2 = 2\,NaCl + 2\,NaHSO_3 + C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Die nach dieser Gleichung ausgeführte Rechnung zeigt, daß man auf 5 g Diamidophenolchlorhydrat, die ein Liter Entwickler enthält, 6,3 g wasserfreies Natriumsulfit braucht.

Man muß ferner in Betracht ziehen das Reduktionsvermögen dieses Körpers, sowie die alkalische Reaktion, welche er der Lösung erteilt und welche proportional der Sulfitmenge wächst. Da die Alkalinität bekanntlich die Oxydation von Phenolen und Aminen begünstigt, so ist es wahrscheinlich, daß diese Reaktion von einem bestimmten Sulfitgehalt in der Diamidophenollösung an dem Reduktionsvermögen die Wage hält.

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1904. 226.

Andererseits erklären sich die Verminderung des Reduktionsvermögens konzentrierter Lösungen von Diamidophenol in gesättigter Sulfitlösung beim Aufbewahren in vollen verkorkten Flaschen sowie die Bildung eines reichlichen kristallinischen Niederschlags durch die Tatsache, daß die Diamidophenolbase sehr wenig in der mit Sulfit gesättigten Flüssigkeit löslich ist. Man kann annehmen, daß dieser sehr veränderliche Körper sich niederschlägt und somit die reduzierende Kraft der Lösung vermindert.

Schlußfolgerungen.

Aus vorstehender Abhandlung kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Veränderung der Diamidophenolentwickler ist nicht der Oxydation des Sulfits, sondern derjenigen des Diamidophenols zuzuschreiben, da das Sulfit sich viel weniger bei Gegenwart des Diamidophenols als in wässeriger Lösung oxydiert.

2. Der Überschuß des Sulfits über die normale Quantität im Entwickler verzögert nicht nur nicht die Oxydation des Diamidophenols, sondern beschleunigt sie sogar.

3. Die gleichzeitig in bezug auf Diamidophenol und Sulfit konzentrierten Lösungen oxydieren sich leichter als die normalen Lösungen und können sogar nicht in vollen und verkorkten Flaschen aufbewahrt werden infolge der Abscheidung des Diamidophenols.

4. Normalentwickler kann man im Gegensatz hierzu ohne merkliche Veränderung in einer vollen und gut verkorkten Flasche aufbewahren.

(Eingegangen am 10. März 1905.)

Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett.

Von L. Grebe.

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Die vorliegende Arbeit, die ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Kayser ausführte, beschäftigt sich mit der Absorption von einigen einfachen organischen Verbindungen, die den Benzolring enthalten. Die Körper wurden in dampfförmigem Zustande untersucht.

Über das Gebiet liegen Untersuchungen vor von Pauer,[1]) der im wesentlichen dieselben Körper untersucht hat, von Fr. Al. Müller,[2]) der die Absorption quantitativ untersuchte, von Hartley,[3]) der aber nur Flüssigkeiten behandelt hat, und von Friederichs,[4]) der das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes photographiert hat.

Alle diese Arbeiten leiden an dem Übelstande, daß keine geeignete Lichtquelle vorhanden war, die hinreichend weit ins Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum gab, wie es für Absorptionsspektra erforderlich ist. Hartley hat seine Bestimmungen durch mühsame Intensitätsschätzungen in Linienspektren gemacht, Pauer behauptet ein hinreichend kontinuierliches Spektrum mit Hilfe des Kadmiumfunkens erhalten zu haben. Auch in unserem Institut sind Versuche damit gemacht worden, jedoch bei der verwendeten Dispersion ohne jedes Ergebnis geblieben. Müller hat den Kohlebogen benutzt, aber auch damit haben wir keine Resultate zu erzielen vermocht. Friederichs endlich bediente sich des von

1) Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61.** 363ff.

2) Fr. Al. Müller, Quantitative Untersuchungen über Absorption im Ultraviolett. Diss. Erlangen 1903.

3) W. N. Hartley, Researches on the relation of the molecular structure of carbon compounds to their absorption spectra. J. chem. Soc. **41.** 1882 und W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Note on the absorption bands in the spectrum of benzene. J. chem. Soc. **73.** 1898.

4) Friederichs, Über Absorptionsspektra von Dämpfen. Diss. Bonn. Königswinter 1905.

Schumann angegebenen Kapillarlichts, das entsteht, wenn man durch eine Wasserstoffröhre mit sehr enger Kapillare starke Entladungen eines kräftigen Ruhmkorffs gehen läßt. Auch ich habe dieses Kapillarlicht versucht. Man bekommt zwar ein einigermaßen kontinuierliches Spektrum ziemlich weit ins Ultraviolett, aber die Expositionszeiten sind so lang — Friederichs hat 12—24 Stunden exponiert, ohne vollkommen genügend belichtete Aufnahmen zu erhalten — und die Röhren springen so schnell, daß für Aufnahmen an die Geduld des Experimentierenden gar zu große Anforderungen gestellt werden. — Ich hatte nun das Glück, von Prof. Dr. Konen auf eine Lichtquelle aufmerksam gemacht zu werden, die sich nach einigen Abänderungen für die in Rede stehenden Versuche als ganz vorzüglich erwies. Konen fand nämlich, daß ein Aluminiumfunke unter Wasser ein kontinuierliches Spektrum gibt und angestellte Versuche meinerseits ergaben dann, daß das Spektrum sehr weit ins Ultraviolett reichte.

Die Lichtquelle war folgendermaßen eingerichtet: In einer Flasche, die vorne ein Quarzfenster trug, befand sich die leicht regulierbare Funkenstrecke, die aus zwei durch den Stopfen eingeführten Stäben mit Aluminiumspitzen bestand. Die Flasche wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und die beiden Elektroden mit einem Induktorium von etwa 30 cm Schlagweite verbunden, in das noch eine Funkenstrecke und vier große Leidener Flaschen eingeschaltet waren.

Das Induktorium wurde mit Wechselstrom von etwa 30 Wechseln betrieben, da sich zeigte, daß der Gleichstromunterbrecher (Wagner-Hammer) zu unregelmäßig funktionierte. Der Übergang der Funken unter Wasser geschieht mit großem Getöse und die Aluminiumelektroden zerstäuben außerordentlich schnell. Dadurch wird das Wasser bald trübe und muß öfters erneuert werden. Übrigens darf die Funkenstrecke nicht länger als etwa $^1/_4$ mm gemacht werden, da sonst kein Funke mehr übergeht, sondern nur noch dunkle Entladung eintritt. Besonders aus diesem Grunde muß die Reguliervorrichtung sehr sorgfältig hergestellt sein. Auch dürfen die Aluminiumspitzen keine zu große Dicke besitzen, da sonst der Funke sich zu leicht hinter den Stäben verkriecht. Ich wählte meist Aluminiumdraht von etwa 2 mm Dicke. — Die Aufnahmen dauerten im allgemein $^3/_4$—1 h. Man erhielt einen vollkommen kontinuierlichen Grund, auf dem sich nur die Aluminiumlinien als umgekehrte Linien abhoben. Außerdem zeigte sich noch eine Bande, die ver-

mutlich vom Wasserdampf herrührte. — Übrigens scheint mir dieses kontinuierliche Spektrum nicht an das Aluminium gebunden zu sein; denn ich erhielt ein solches auch mit Elektroden von Messing und Kupfer. Nur färbte sich bei diesen Metallen das Wasser so schnell schwarz, daß fast gar kein Licht mehr durchgelassen wurde. Die Expositionszeiten werden eben dadurch wesentlich verlängert.

Die übrige Versuchsanordnung war folgende: Als Spektralapparat diente ein kleines Rowlandsches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 630 Linien pro mm. Die Dispersion ist derart, daß auf 0,595 mm der photographischen Platte 10 A.E. kommen. Das Licht der oben erwähnten Lichtquelle wurde mit Hilfe einer Quarzlinse auf den Spalt des Gitters geworfen und zwischen Spalt und Linse das Absorptionsgefäß gesetzt. Es war dies eine Glasröhre mit zwei Ansatzröhren, die beiderseits durch eine Quarzplatte geschlossen war. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem Fläschchen, und mittels eines Kautschukgebläses wurde der Dampf in das Absorptionsgefäß geblasen. Im allgemeinen genügte die gewöhnliche Zimmertemperatur, nur bei Chlor-, Brom-, Jodbenzol und Anilin wurde der ganze Apparat in ein Wasserbad gesetzt und auf etwa 30° erwärmt. Die Schichtdicke betrug bei allen untersuchten Päparaten 20 cm. Die Aufnahmen wurden auf Schleußnerfilms größter Empfindlichkeit gemacht und meist mit Ortol der A. G. F. A. entwickelt.

Die Messung geschah auf der Teilmaschine des Bonner Instituts, die eine Schraubenganghöhe von etwa 0,33 mm hat und noch Tausendstel dieser Ganghöhe abzulesen gestattet. Die Teilmaschine ist im Handbuch der Spektroskopie von Kayser[1]) ausführlich beschrieben, so daß ich hier auf eine genaue Beschreibung verzichten kann.

Als Normalen für die Messung dienten die eben erwähnten umgekehrten Aluminiumlinien, die sich auf jeder Platte fanden. Es geschah dies deshalb, weil bei den ohnehin sehr schwachen Banden ein über die Platte photographiertes Eisenspektrum die ganze Übersicht gestört haben würde. Auch reicht die so erzielte Genauigkeit vollkommen aus, da der bei der Extrapolation begangene Fehler infolge nicht ganz normalen Spektrums 0,5 A.E. nicht erreicht. Die Wellenlängen der Normalen waren

3961, 3943, 3092, 3081.

1) Kayser, Handbuch der Spektroskopie. S. 644ff.

Die Genauigkeit beträgt bei scharfen Banden ± 0,5 A.E. Doch können infolge der Unschärfe der meisten Banden Fehler bis zu ± 3 A.E. vorkommen, zumal da bei einigen Photographien die Banden in dem etwa zehnmal vergrößernden Mikroskop der Teilmaschine kaum zu sehen waren.

Zur Untersuchung gelangten: Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Orthoxylol, Metaxylol, Paraxylol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Monojodbenzol und Anilin. Die meisten Präparate stammten aus der Fabrik von Merck; doch wurden zum Vergleich die Xylole und Äthylbenzol auch von Kahlbaum bezogen. Im folgenden sind die Messungen niedergelegt. Die Zahlen bedeuten die Wellenlängen der Bandenköpfe.

1. Benzol.

Pauer	Friederichs	Grebe	Bemerkungen
	2694		bei mir nicht wahrzunehmen
	2688	2689	
	2681	2684	
	2675	2678	
		2676	
		2671	
267 A	2670 A	2670	A bedeutet den Anfang der Bandengruppen
		2665 A	
	2661	2659	
		2655	
		2649	
		2645	
		2643	
	2638	2637	
	2633 A	2633 }	wahrscheinlich fremd, obwohl ziemlich stark
	2631		
	2628	2628 }	
	2625	2625	
		2620	
2613	2614	2614	
2610		2609	
2602	2603	2604	
2597	2598	2598	
2592	2593	2593	
	2588 A	2587 A	
	2583	2583	
		2578	
2570	2570	2573	
	2568	2566	
	2564	2563	
	2561	2558	
	2558	2555	
2550 A		2553	
2547	2550	2547	

Pauer	Friederichs	Grebe	Bemerkungen
	2543	2543	
2535	2538	2537	
	2530	2534	
2528	2526 A	2526 A	
	2516	2520	
2510	2510	2511	
		2508	
	2500	2500	
2497		2496	
2495		2494	
2488 A		2489	
		2485	
2478	2481	2479	
		2474	
2472	2470	2470	
2467		2467	
2463	2463	2463 A	
2456	2458 A	2454	
2445 A	2451	2448	
2440	2437	2438	
	2434	2436	
	2430	2430	
2427	2426	2426	
2425		2423	
2420	2420	2419	
2412	2415	2412 A	
	2408	2408	
2400	2404 A	2400	
	2397	2394	
		2392	
	2388	2385	
	2381	2382	
2377		2378	
		2373	
	2370	2370	
2362		2360 A	
	2356 A	2357	
	2346	2347	
		2341	
	2337		
	2328		
	2319		
	2308		
	2305 A		
	2270		
	2259		

Ich habe es absichtlich unterlassen, bei den einzelnen Zahlen Intensitäten anzugeben, wie dies bei Linienspektren zu geschehen pflegt. Eine solche Intensitätsschätzung scheint mir bei Bandenspektren, wie sie hier vorliegen, deswegen nicht am Platze, weil es zu oft vorkommt, daß der Kopf einer Bande im Absorptionsgebiet einer andern liegt, und so ein Bandenkopf, der in Wirklichkeit ganz stark sein kann, schwach erscheint, während eine andere Bande, die ganz frei liegt, eben deswegen ziemlich stark aussieht. Ich habe mich daher im allgemeinen darauf beschränkt, anzugeben, ob Banden hervortreten oder nicht.

Die Messungen von Friederichs gehen etwas weiter ins Ultraviolett; das liegt daran, daß das fest justierte kleine Rowlandsche Gitter in der Zwischenzeit einmal neu justiert und dabei etwas verschoben wurde; ich hielt es jedoch nicht für nötig, dieser wenigen Banden wegen die Wochen erfordernde Arbeit einer neuen Justierung auf mich zu nehmen, zumal da alle andern von mir untersuchten Körper so weit im Ultraviolett keine Banden mehr zeigen.

In dem von mir gemessenen Teil nun ist die Messung von Friederichs sowohl wie die von Pauer unvollständig, und es ist daher leicht erklärlich, daß keine durchgreifenden Gesetzmäßigkeiten zu finden waren. Merkwürdigerweise übrigens ergänzen sich die Messungen von Friederichs und Pauer ungefähr zur vollständigen Messung.

Wenn übrigens meine Messung besonders gegen die von Friederichs an manchen Stellen erhebliche Abweichungen zeigt, so glaube ich den Grund darin suchen zu müssen, daß auf den sehr stark unterexponierten Platten von Friederichs eine direkte Messung nicht möglich war, er vielmehr die Bandenköpfe mit feinen Nadelstichen versehen hat und diese dann messen mußte. Meine Platten dagegen gestatteten eine direkte Messung.

Das Spektrum ist, wie auch alle folgenden, ein ausgesprochenes Bandenspektrum; doch keineswegs so, daß, wie Pauer meint, die Banden aufgelöst erscheinen und die mit A bezeichneten „Linien" die Köpfe dieser Banden bezeichnen. Vielmehr ist das, was von Pauer als Linie angesehen wurde, jedesmal selbst eine Bande, die vollständig unaufgelöst ist. Alle Banden haben ihre Kanten nach längeren Wellen und sind nach kürzeren Wellen abschattiert.

Wenn nun Friederichs in dem von ihm gemessenen Bereich acht Bandengruppen annehmen zu müssen glaubt, so kann ich dem nicht beistimmen. Jedenfalls ist die Bandengruppe, deren Anfang er bei 2633 annimmt, nicht der Anfang einer neuen Gruppe. Auch auf meinen Photographien zeigt sich hier eine starke Bande; aber sie paßt so wenig in das ganze übrige Spektrum des Benzols, daß ich sie einer Verunreinigung zuschreiben möchte, was um so wahrscheinlicher ist, als Pauer sie nicht gemessen hat und außerdem Friederichs und ich dasselbe Benzolpräparat verwendet haben.

Auf keinen Fall jedoch bildet diese Bande den Anfang einer neuen Gruppe; das sieht man bei meiner Photographie auf den ersten Blick. Auch Hartley hat im flüssigen Benzol keine dieser Gruppe entsprechende.

In der folgenden Tabelle habe ich den Versuch gemacht, das ganz ausgesprochen gesetzmäßige Spektrum des Benzols zu zergliedern. Ich habe dabei die Gesetzmäßigkeit der mit I., II., III. bezeichneten Hauptserien durch Beobachtung meiner Aufnahmen gefunden und nach dem so gewonnenen Gesetz die übrigen Zahlen zusammengefaßt. Die auf der Platte deutlich hervortretenden Hauptserien sind

	I.	II.	III.
	2689	2676	2665
Differenz:	80	78	78
"	2609	2598	2587
"	62	61	61
"	2547	2537	2526
"	62	63	63
"	2485	2474	2463
"	49	51	51
"	2436	2423	2412
"	51	50	52
	2385	2373	2360

Die Zahlen der dritten Hauptserie entsprechen den Anfängen der Gruppen.

Die Konstanz der Differenzen in vertikaler Richtung ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß auch die übrigen Zahlen sich in solche Serien würden ordnen lassen, und in der Tat ergab sich folgende Tabelle:

Gesetzmäßigkeiten im Benzol.

	I.		II.		III.						
2620	2689	2684	2676	2670	2665	2659	2655	2645	2643	2637	2633
62	80	80	78	77	78	76	82	78	80	79	80
2558	2609	2604	2598	2593	2587	2583	2573	2567	2563	2558	2553
64	62	61	61	59	61	63	62	59	63	62	64
2494	2547	2543	2537	2534	2526	2520	2511	2508	2500	2496	2489
49	62	64	63	64	63	66	63		62		63
	2485	2479	2474	2470	2463	2454	2448		2438		2426
	49	49	51	51	51	46	48				
2394	2436	2430	2423	2419	2412	2408	2400	2392		2378	
	51	48	50	49	52	51	53	51			
	2385	2382	2373	2370	2360	2357	2347	2341			

Außerdem scheint noch eine Gesetzmäßigkeit in horizontaler Richtung zu bestehen, indem die Serienanfänge überschichtig eine

annähernd konstante Entfernung haben. In der zweiten Reihe haben wir zum Beispiel:

2620		2609		2598		2587		2573		2563		2553
	11		11		11		14?		10		10	
		2604		2593		2583		2567		2558		
			11		10		16?		9			

Eine Messung an Spektren größerer Dispersion würde zweifellos diese Gesetzmäßigkeiten zur Evidenz dartun.

Ein Vergleich der Messungen mit denen von Hartley[1]) an flüssigem Benzol ergibt, wie schon Friederichs[2]) erwähnt, beim flüssigen Benzol eine Verschiebung nach Rot. Doch scheinen bei Friederichs die Verschiebungen sehr unregelmäßig. Vergleiche ich die Anfänge meiner Bandengruppen mit den Kanten der Banden bei Hartley, so ergibt sich:

Hartley .	2681	2599	2541	2485	2429	2376
Grebe .	2665	2587	2526	2463	2412	2360
	16	12	15	22	17	16

Es ergibt sich also ungefähr gleiche Differenz für die entsprechenden Banden.

II. Toluol.

Einen ganz anderen Charakter nimmt das Spektrum an, wenn man im Benzolring ein H durch CH_3 ersetzt. Die Messung ergibt zunächst folgendes:

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
	2723			2665	etwas stärker
	2716			2661	
	2711			2658	
	2703			2653	
	2696			2650	schwach
	2692	schwache Banden	2646	2646	
	2690		2642	2641	
	2685		2635	2637	
	2683		2630	2632	
2680	2678			2628	stärkere Banden
	2676			2625	
2672	2670			2622	schwach

1) Hartley and Dobbie, Note on the absorption bands etc., l. c.

2) Friederichs, Über die Absorptionsspektra etc., l. c.

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
2615	2617	schwach	2530		schwache Banden
	2614		2525	2521	
	2606			2506	
2602	2602			2492	
2600	2599	schwache Banden		2481	
2590	2589		2475	2471	
2585	2584			2452	
2580	2577			2423	
	2573			2411	
2570	2569			2398	
2555	2558			2376	
2550	2554			2369	
2540	2540				

Hier beim Toluol treten Gesetzmäßigkeiten lange nicht so deutlich hervor wie beim Benzol. Hauptsächlich liegt das wohl daran, daß hier die Absorption bedeutend schwächer ist wie dort. Nichtsdestoweniger scheint mir auch hier ein gesetzmäßiger Bau vorzuliegen, und ich möchte besonders mit Rücksicht auf das Spektrum des Äthylbenzols, das dem Spektrum des Toluols genau gleicht, wie wir später sehen werden, folgende Tabelle aufstellen:

					I.				II.
2723	2716	2711	2703	2696	2690	2683	2676	2670	2665
62	63	65	62	64	62	61	62	64	66
2661	2653	2646	2641	2632	2628	2622	2614	2606	2599
59	64	62	64	59	59	64	60	62	62
2602	2589	2584	2577	2573	2569	2558	2554	2544	2540
		63			63		62	63	
		2521			2506		2492	2481	

Man sieht, daß hier eine zweifellos gesetzmäßige Anordnung vorhanden ist, die sich wieder in der Konstanz der vertikal genommenen Differenzen äußert. Auch in horizontaler Richtung scheint wieder eine gewisse Regelmäßigkeit vorhanden zu sein, indem die Differenz der horizontalen Reihen im Mittel etwa 6 beträgt. Leider reicht auch hier wieder, wie beim Benzol, die Dispersion nicht aus, um die Gesetzmäßigkeit ganz einwandfrei darzutun, und dann kommt hier beim Toluol auch die größere Unschärfe der Platten hinzu, die Fehler bis zu $\pm$ 3 A.E. wohl verursachen kann.

Von den Serien treten die als I. und II. bezeichneten etwas stärker hervor. Die stärksten Banden sind:

2665 2628 2625 2599.

Pauer[1]) hat bei Toluol im flüssigen Zustand Banden bei 2680 und 2615 gefunden. Sie würden den beiden ersten Banden der zweiten Hauptserie bei mir entsprechen. Die Differenz ist einmal 15, dann 16. Der Größenordnung nach ist also diese Differenz etwa ebensogroß, wie beim Benzol.

III. Äthylbenzol.

Die Einführung einer weiteren Methylgruppe in den Benzolring verändert, wie schon Pauer[1]) bemerkt, das Spektrum nicht wesentlich. Das Spektrum des Äthylbenzols ist nur etwas weniger bandenreich als das des Toluols, wenigstens wenn man, wie ich das getan habe, gleiche Schichtdicke und gleiche Temperatur nimmt. Die vorhandenen Banden jedoch entsprechen genau solchen des Toluols, sind jedoch gegen diese um 7 A.E. nach Ultraviolett verschoben. In der folgenden Tabelle gebe ich wie früher neben meinen Zahlen diejenigen von Pauer und außerdem die um 7 verminderten entsprechenden Zahlen des Toluols:

Toluol	Äthylbenzol		Bemerkungen
Grebe	Pauer	Grebe	
2663	2665	2663	
2658		2658	ziemlich kräftige Bande
2651		2651	} schwach
2634	2635	2633	
2625	2626	2626	ziemlich stark
2621		2621	
2599		2597	} etwas hervortretend
2592	259	2594	
		2587	
2570		2572	
2562		2559	
		2538	
2533		2533	
		2527	} schwach
2485		2486	
		2469	
2416		2414	
2369		2370	
2362		2361	

1) Pauer, l. c.

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß einige Banden, die beim Äthylbenzol vorkommen, kein Analogon beim Toluol haben. Nun aber zeigt ein Blick auf meine Aufnahme, daß hier Benzolverunreinigung vorliegt; und tatsächlich sind die Banden, die sich beim Toluol nicht vorfinden, beim Benzol vorhanden; und zwar sind es dort gerade die stärksten Banden, nämlich die der zweiten und dritten Hauptserie. Damit scheint mir die völlige Übereinstimmung der Spektren des Toluols und Äthylbenzols erwiesen. Die anderen Banden würden wahrscheinlich bei geeigneter Änderung der Schichtdicke und Dampftemperatur auch noch zum Vorschein kommen. Die Verteilung der Banden in Serien hat natürlich dann wieder genau so zu erfolgen wie beim Toluol.

Messungen an reinem flüssigen Äthylbenzol liegen, soweit mir bekannt, nicht vor. Wohl aber hat Pauer die Absorption bei einer Lösung von Äthylbenzol in Alkohol bestimmt. Eine Vergleichung ergibt für die entsprechenden Banden:

Pauer	267	264?	2605
Grebe	2658	2621	2594
	12	19?	11

Pauer gibt zum Teil nur drei Stellen an, woraus sich wohl die große Abweichung bei der zweiten Differenz erklären wird.

IV. Paraxylol.

Nachdem nun so ein zweifelloser gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den Homologen Toluol und Äthylbenzol sich ergibt, liegt es nahe, zu sehen, ob sich nicht auch ein solcher Zusammenhang zwischen den verschiedenen Isomeren finden läßt. Einen solchen habe ich jedoch bisher nicht feststellen können. Vielmehr finde ich ebenso wie Pauer, daß die Stellung der Gruppen CH_3 im Benzolring von großem Einfluß auf das Spektrum ist und daß sich, wenigstens bei der verwendeten Dispersion, vorlaufig kein Zusammenhang zwischen diesen Spektren erkennen läßt.

Die Messungen ergaben zunächst für Paraxylol ziemlich abweichend von Pauer:

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
	2755		2615	2607	
	2748		2601	2597	
2740	2741		2585	2581	vortretend
2730	2735			2569	
	2719	vortretend, ziemlich stark	2560	2555	vortretend
	2707			2544	
	2693		2535	2531	
2685	2680			2520	
2673	2662	ziemlich kräftig		2505	
	2648			2482	
2642	2635	etwas vortretend		2469	
2627	2624			2457	

Die Abweichung gegen Pauer, die für fast alle Banden zu große Wellenlänge ergibt, erkläre ich dadurch, daß Pauer die sehr breiten Paraxylolbanden für Linien gehalten hat und infolgedessen die Mitten gemessen hat, während meine Zahlen die Kanten darstellen. Dadurch sind Abweichungen bis zu 5 A.E. wohl denkbar.

Diese Zahlen lassen sich nun wieder ungezwungen in Serien ordnen. Überhaupt sieht das Spektrum des Paraxylols wieder weit regelmäßiger aus, wie die vorhergehenden. Die Serien glaube ich folgendermaßen zusammenfassen zu können:

Hauptserie			
2719	2707	2693	2680
57	59	58	56
2662	2648	2635	2624
55	49	54	55
2607	2597	2581	2569
52	53	50	49
2555	2544	2531	2520
50		49	51
2505		2482	2469
48			
2457			

Die Gesetzmäßigkeit tritt in der von mir mit „Hauptserie“ bezeichneten am besten zutage. Die Differenzen in den horizontalen Zeilen sind gleich, in den vertikalen Kolonnen nehmen sie konstant ab. Gerade beim Paraxylol waren die anderen Serien so verwaschen, daß es außerordentlich schwer war, die Bandenköpfe genau zu definieren. Es ist daher nicht zu verwundern, daß nur die erste, stärkste Serie die Regelmäßigkeit gut zeigt.

Auch für das Paraxylol liegen Bestimmungen für die reine Flüssigkeit meines Wissens nicht vor. In Alkohol findet Hartley[1]) zwei Banden bei 2749—2731 und 2701—2653, die bei mir den Banden 2719 und 2635 entsprechen würden. Pauer[2]) findet ebenfalls in Alkohol 5 Banden, die nebst den entsprechenden bei mir in folgender Tabelle aufgeschrieben sind.

Pauer	Grebe	Differenz gegen das Ende
2765—2735	2719	16
2700—2680	2762	18
2670—2650	2635	15
2630—2620	2607	13
2617—2605	2597	8

Das ist, wenn man die große Ausdehnung der Banden im flüssigen Zustand in Betracht zieht, eine Differenz, die im Mittel wieder etwa denselben Wert hat, wie die früher gefundenen. Nach kürzeren Wellen scheint sich diese Differenz zu verkleinern.

V. Metaxylol.

Beim Metaxylol haben wir die Wellenlängen:

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
	2734		2640		
2722	2720		2625	2633	vortretend
2707	2706		2617	2619	
	2701	vortretend	2605	2601	
2675	2674		2580	2582	
	2668	etwas vortretend		2571	
	2658				

aus denen die Serien:

2701		2668	
	68		67
2633		2601	
	62		
2571			

als Hauptserien besonders hervortreten.

Im ganzen ist die Absorption des Metaxylols bedeutend schwächer als die des Paraxylols. Flüssiges Metaxylol ist wieder von Hartley[1])

1) Hartley, Trans. chem. soc. **47.** 1885. 685—757.

2) Pauer, l. c.

und Pauer[1]) in alkoholischer Lösung untersucht. Dabei sind die Banden so breit, daß ein Vergleich mit dem Dampfspektrum kaum Zweck hat. Der Vollständigkeit wegen seien aber auch diese Zahlen hier angeführt. Hartley hat nur eine Bande 2768—2310. Pauer findet drei 275—273, 270—268, 267—264, denen 2720, 2668, 2633 bei mir entsprechen mögen. Jedenfalls ist aber hier die Sache sehr unsicher.

VI. Orthoxylol.

Noch erheblich schwächer als beim Metaxylol ist die Absorption beim Orthoxylol. Hier ergab die Messung:

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
	2687	ziemlich kräftig	2625	2622	
	2683		2620	2618	etwas stärkere Absorption
	2678			2612	
	2656			2605	
	2651			2600	
	2647			2595	
	2642			2574	
	2635			2567	
	2629				

Die Bande 2687 tritt etwas stärker hervor, ebenso die Banden um 2618. Serien aber lassen sich bei der Schwäche der Absorption nicht überzeugend aussondern.

Bei alkoholischer Lösung findet Hartley eine Bande 2768 bis 2310. Pauer hat deren zwei, nämlich 2735—2700 und 2660—2615, denen bei mir die Banden 2687 und 2600 entsprechen.

Bei diesen hier betrachteten Isomeren sieht es also so aus, als ob die Absorption mit der Entfernung von der Orthostellung wachse. Ob das nur zufällig ist, oder ob es immer der Fall ist, bleibt zu untersuchen.

Bei den bisher behandelten Präparaten genügte es, bei der großen Dampfspannung und relativ starken Absorption der untersuchten Präparate, den Dampf bei gewöhnlicher Temperatur zu benutzen. Bei den folgenden mußte wegen der zu geringen Dampfmenge eine etwas höhere Temperatur von etwa 35° angewendet werden, um genügende Absorption zu erzeugen.

1) Pauer, l. c.

VII. Chlor-, Brom- und Jodbenzol.

Ein sehr schönes Spektrum zeigt das Chlorbenzol. Nur scheint mein Präparat, das aus der chemischen Fabrik von Merck stammte, ziemlich stark mit Benzol verunreinigt gewesen zu sein. Dasselbe gilt vom Brombenzol und Jodbenzol. Am meisten verunreinigt mit Benzol war Brombenzol.

Da Chlorbenzol und Brombenzol im wesentlichen übereinstimmende, bei letzterem nur etwa um 5 A.E. gegen Rot verschobene Banden zeigen, so führe ich die beiden Spektra gleich nebeneinander auf:

Monochlorbenzol		Bemerkungen	Monobrombenzol		Bemerkungen	Differenz
Pauer	Grebe		Pauer	Grebe		
	2749					
	2742					
	2726					
	2719			2726		7
	2716					
2711	2711					
2705	2707					
2703	2705			2709		4
	2700					
	2699		2705	2704		5
	2696	ziemlich stark	2700	2701	stark	5
	2687					
	2684			2688		4
	2680					
	2678		2683			
2677	2676					
	2673		2678	2679		6
	2669					
2665	2665					
2663	2663		2667	2667		4
	2659	etwas vortretend				
	2656	ebenso	2664	2662	ziemlich kräftig	6
				2657		
	2648					
2645	2644		2650	2649		5
	2641					
	2638					
	2637					
	2634					
2632	2632			2637		5
2630	2630					
	2628			2633		5
2625	2625	vortretend	2630	2631		6
	2622		2627	2627		5
	2621					
	2615					
	2612		2618	2618		6
2603	2598			2614		

Monochlorbenzol Pauer	Monochlorbenzol Grebe	Bemerkungen	Monobrombenzol Pauer	Monobrombenzol Grebe	Bemerkungen	Differenz
2595	2596					
2593	2592		2595	2597		5
	2587		2591	2592		5
2585	2585	Benzolverunreinigung?		2586	Benzolverunreinigung	
	2565					
	2563					
	2556			2562		6
	2548					
	2545					
	2537					
	2527			2532		5
	2524	"		2526	"	
	2522					
2490	2489	"	2495			
	2473			2478		5
	2469			2474		5
	2467			2468		
	2423	"		2422	"	
	2414			2418		4
	2399			2413		
	2369					
	2361					
	2356					

Durchgreifende Gesetzmäßigkeiten ließen sich hier nicht finden; doch traten neben den Benzolverunreinigungen besonders hervor die Gruppen:

Chlorbenzol		Brombenzol	
2696	2659	2701	2662
2625	2592	2631	2597
2556	2527	2562	2532

Pauer[1]) findet in der alkoholischen Lösung die Banden:

2727—2705 (2696)
2652—2635 (2625)
2610—2600 (2592)
2570—2530 (2527)
2520—248

Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die Banden meiner Messung, die wahrscheinlich denen von Pauer entsprechen.

1) Pauer, l. c.

Bei Brombenzol in Alkohol findet Pauer die Banden:

2735—2710 (2701)
2660—2635 (2631)
2640—2600 (2597),

wo wieder die bei mir entsprechenden Zahlen in den Klammern beigefügt sind.

Das Monojodbenzol ergab die Banden:

2658	2587	2534	2469
2650	2573	2527	2414
2598	2560	2479	
2593	2537	2475	

Davon sind die Banden 2598, 2593, 2587, 2537, 2534, 2527, 2479, 2475, 2469, 2414 zweifellos dem Benzol zuzuschreiben, so daß nur noch

2658	2573
2650	2560

als möglicherweise dem Jodbenzol zugehörig übrig bleiben. Die Banden 2625, 2605, die Pauer gemessen hat, kann ich auf meinen Aufnahmen auch nicht angedeutet sehen. In alkoholischer Lösung findet Pauer nur kontinuierliche Absorption.

Wir sehen also, daß das Dampfspektrum des Brombenzols genau übereinstimmt mit dem des Chlorbenzols, nur weniger Banden unter denselben Umständen hat wie dieses und um etwa 5 A.E. nach Rot verschoben ist. Noch weniger Banden hat das Jodbenzol.

VIII. Anilin.

Als letztes Präparat wurde dann Anilin untersucht. Das Anilin hat so scharfe Banden, daß man tatsächlich im ersten Augenblicke geneigt sein könnte, sie als Linien anzusehen. Bei genauerem Zusehen sieht man jedoch auch hier die Abschattierung nach Rot. Das Spektrum des Anilins liegt sehr weit nach Rot hin. Die Messung ergab die folgenden Werte:

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
2975			2935	2936	vortretend
2957	2956	vortretend		2931	
2945			2915	2914	
2940	2940		2910	2911	vortretend

Pauer	Grebe	Bemerkungen	Pauer	Grebe	Bemerkungen
2900	2903			2835	
2895	2894	etwas vortretend	2825	2832	
2887	2888			2804	
2885				2796	
2875	2876			2792	
	2872		2760	2762	
2870	2870			2755	
	2868			2658	
2862	2864			2650	
	2859			2588	
	2856	etwas vortretend		2578	
	2837				

Daß Pauer an einzelnen Stellen mehr Banden gemessen hat wie ich, erklärt sich wohl daraus, daß er eine Temperatur von 35° angewendet hat, während bei mir die Temperatur nur etwa 25 bis 30° betrug. Jedenfalls sind diese Banden auf meinen Platten nicht sichtbar. Bei einigen Banden mag es auch daher kommen, daß sie gerade in der den kontinuierlichen Grund störenden Bande, die, wie ich oben bemerkte, vielleicht von Wasserdampf herrührt, lagen.

Beim Anilin treten von den Banden wieder besonders hervor die Gruppen:

2936	2956
2894	2911
2856	2868.

Über flüssiges Anilin liegen Messungen vor von Hartley[1]) und Huntington und von Pauer.[2]) Erstere finden Absorption von 285—274 und 240—232, Pauer hat Absorption von 298—268. Diese gewaltigen Intervalle mit meinen Messungen zu vergleichen, hat natürlich keinen Wert.

Alle von mir untersuchten Spektra sind nach dem bisher gesagten nicht, wie Pauer angenommen hat, Linienspektra, sondern gesetzmäßig gebaute Bandenspektra, deren Bandenköpfe nach Violett liegen und die nach Rot abschattiert sind. Allerdings sind in manchen Fällen die Banden so scharf, daß man sie bei kleinerer Dispersion wohl für Linien halten kann.

Um die Gesetzmaßigkeiten ganz einwandfrei darzutun, reicht auch die von mir angewandte Dispersion noch nicht aus. Es wird aber mit der von mir verwendeten Lichtquelle keine Schwierigkeiten

1) Hartley und Huntington, Phil. Trans. **170.** I. 1879. 257—274.

2) Pauer, l. c.

haben größere Dispersionen anzuwenden. Ich glaube, daß sich die beim Benzol gefundene Regelmäßigkeit im Bau des Spektrums vollständig wird beweisen lassen und daß auch für die anderen Spektra, deren gesetzmäßiger Bau hier nur angedeutet herauskommt, sich durchgreifende Gesetzmäßigkeiten ergeben werden.

Was Beziehungen der einzelnen Spektra untereinander angeht, so haben sich solche nur für Äthylbenzol und Toluol sowie Chlor- und Brombenzol ergeben.

Es scheint, als ob bei isomeren Verbindungen die Entfernung von der Orthostellung eine Verschiebung der Absorption nach Rot und eine Verstärkung derselben hervorrufe.

Sehr viel weniger Einfluß scheint mir der zunehmende Kohlenstoffgehalt zu haben. Wenn Pauer meint, mit ihm rücke die Absorption nach dem sichtbaren Teil, so stimmt damit nicht das Verhalten des Toluols und Äthylbenzols, wo mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar die Absorption nach kürzeren Wellen rückt.

Bei Vergleichung mit den Messungen an flüssigen Präparaten finden sich die bei den Flüssigkeiten gefundenen Banden nach Violett verschoben in dem Spektrum des dampfförmigen Zustandes als Hauptbanden wieder. Die Verschiebung betrug bei den meisten benutzten Präparaten etwa 10—15 A.E.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kayser, für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und mit der er mir während der Ausführung derselben immer zur Seite gestanden hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. — Ebenso will ich auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Privatdozent Dr. Eversheim für seine allezeit bereitwillige Hilfe zu danken und besonders auch Herrn Professor Dr. Konen meinen Dank abzustatten, der mir dadurch, daß er mich auf die in der Arbeit erwähnte Lichtquelle aufmerksam machte, einen großen Teil der Untersuchungen erst ermöglichte und der mich auch sonst immer mit Rat und Tat unterstützte.

(Eingegangen am 22. Oktober 1905.)

Das Lanthanspektrum.

Von Ernst Wolff.

Obwohl in den letzten Jahren über die seltenen Erden chemisch sowohl wie spektroskopisch unermüdlich gearbeitet worden ist, so sind doch die dabei erlangten Resultate durchaus nicht glänzend zu nennen; denn wenn auch der Chemiker glaubte, ein reines Präparat dargestellt zu haben, so zeigte doch die zur Prüfung herangezogene Spektroskopie, daß er sich diesem Ziele nur genähert, daß er es keineswegs erreicht habe. Immerhin aber bedeuten die spektroskopischen Ergebnisse einen Fortschritt; lassen sie doch erkennen, daß man die bei der reinen Darstellung der seltenen Erden angewandte Fraktionierung noch ändern muß, und wie dies zu geschehen hat, und wenn eben Chemie und Spektroskopie so weiter Hand in Hand arbeiten, wird der Erfolg nicht mehr allzu fern liegen, nämlich hier ein reines Metall, dort ein reines Spektrum. Über die verschiedenen seltenen Erden ist nun in dieser Weise mehr oder weniger gearbeitet worden, am meisten wohl über das Lanthan, soweit es mir wenigstens nach meinen Literaturstudien scheint. Wenn ich nun trotzdem eine nochmalige spektroskopische Bearbeitung desselben Themas vornahm, so geschah dies einmal aus dem Grunde, weil eine Wiederholung gerade in dieser Richtung immer nutzbringend ist, insofern frühere Resultate bestätigt werden; dann aber auch deshalb, weil mir von Herrn Prof. Dr. Kayser ein Präparat zur Verfügung gestellt wurde, das nach Angabe seines Autors wirklich ganz rein sein sollte, dessen Untersuchung also von großem Wert und nicht zum mindesten Interesse war.

Zu meinen Untersuchungen diente mir nicht allein das oben erwähnte Präparat, ein Lanthanoxyd, das übrigens von Dr. Viktor Meyer in Berlin stammte, sondern noch ein zweites aus dem Laboratorium von Dr. Drossbach in Freiburg hervorgegangenes, ein Lanthanoxalat. Schon gleich hier möchte ich bemerken, daß dieses dem Meyerschen an Reinheit nicht nachsteht, da die Spektren beider identisch sind.

Für meine Spektralaufnahmen benutzte ich die Kruppsche Gitteraufstellung[1]) des hiesigen physikalischen Instituts, wo ein großes

1) Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Zeitschr. f. wiss. Phot. I. Heft 10. 1903.

Rowlandsches Konkavgitter zur Verwendung kommt, das 16000 Linien pro Inch zählt und einen Krümmungsradius von 6,6 m hat. In allen Stellungen, es waren deren vier: $\lambda = 2500$, 3400, 4200 und 5300, photographierte ich in erster Ordnung und zwar auf Schleußner-Emulsionsplatten, die je nach dem Gebiete der Wellenlängen orthochromatisch sein mußten. Ich verfuhr dabei so, daß ich das betreffende Präparat in den Kohlebogen brachte und das nun entstehende Lanthanspektrum mit einer geeigneten Blende nur auf dem oberen Teil meiner Platte erscheinen ließ. Dabei brannte das Lanthan ziemlich gleichmäßig ab, und das Bild des Bogens zeigte einen hellblauen Kern mit orangerotem Rand. Zur Erzeugung des Vergleichsspektrums ersetzte ich dann die Kohlenelektroden durch eiserne und nahm die Blende fort, so daß sich das Eisenspektrum über die ganze Platte ausbreiten konnte. Die Stromstärke betrug 6—8 Ampère, die Spannung 220 Volt. Das Gitter war stets voll beleuchtet, die Expositionsdauer schwankte je nach der Stellung zwischen 5 und 50 Minuten.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß ich die Aufnahmen, von denen immer je zwei hintereinander gemacht wurden, der gleichen photographischen Behandlung unterwarf, und daß die Stromstärke wie die Belichtungszeit für beide in den einzelnen Stellungen dieselbe war. Auf Erfüllung dieser Bedingungen muß man unbedingt halten, denn nur dann kann man erwarten, ein relativ gleiches Spektrum zu bekommen. Auf jeden Fall sind dann Linien, die ihr Erscheinen nur einer längeren Exposition verdanken, ausgeschlossen. Sollten sich dennoch merkliche Intensitätsunterschiede bei einzelnen Wellenlängen zeigen, so darf man wohl behaupten, daß man es mit Verunreinigungen zu tun hat, die beiden Präparaten gemeinsam und in dem einen oder andern stärker vorhanden sind.

Die so hergestellten Platten wurden ausgemessen auf der nach Angabe von Prof. Kayser[1]) konstruierten Teilmaschine und zwar jedesmal ein Stück von 150—200 A.E. Als Normalen benutzte ich dabei bis 4461 die Kayserschen Eisenlinien[2]), höher hinauf die aus Rowlands Sonnenatlas.[3]) Das ist freilich eine Inkonsequenz, doch verweise ich dieserhalb auf die einleitenden Bemerkungen in

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I. Kap. V. 644ff. 1900.

2) H. Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens. Wied. Ann. 65.

3) H. A. Rowland, A preliminary table of solar spectrum wavelengths. Chicago 1896.

Kaysers Messungen der Bogenspektren der Platinmetalle.[1] Über die Art des Messens sei noch folgendes gesagt: Ich maß jeden Bezirk von der oben angegebenen Länge auf der Maschine einmal von rechts nach links, dann zurück, wobei ich die Anfangsnormale wieder genau einstellte; hierauf drehte ich die Schraubenkurbel eine halbe Umdrehung weiter und verschob die Platte, bis Fadenkreuz und Anfangsnormale wieder koinzidierten; alsdann wurde nochmals hin und zurück gemessen. Der Grund für diese Methode ist eine Fehlerhaftigkeit der Mikrometerschraube der Maschine, die auf diese Weise beseitigt wird. Aus solchen vier Messungen nahm ich nun das Mittel und berechnete daraus die Wellenlängen. Die dabei erzielte Genauigkeit sei durch nachstehende Tabelle gekennzeichnet.

3902,714	717
10,952	953
16,182	185
21,678	679
27,700	700
29,354	352
33,806	804.

Sämtliche Messungen wurden doppelt gemacht und gingen sie ein Hundertstel A.E. und mehr auseinander, so wurde noch eine dritte angefertigt.

Zur genauen Feststellung des Lanthanspektrums, soweit eine solche möglich ist, habe ich nun meine Resultate mit früheren verglichen, und zwar kamen für mich in Betracht die Messungen von Exner und Haschek,[2] die von Rowland[3] und die von Kellner.[4] Ferner benutzte ich einige Messungen von Prof. Kayser; diese erstreckten sich freilich nur auf einige Teile des Spektrums, indes leisteten sie mir beim Aussuchen gute Dienste. Da außerdem ein Vergleich mit den Spektren der verwandten seltenen Erden erforderlich ist, so zog ich noch die Messungen der Bogenspektren von Ittrium und Itterbium[5] von Prof. Kayser heran, ferner die des

1) H. Kayser, Die Bogenspektra der Platinmetalle. Abhandl. der Berliner Akad. 1898.

2) Exner u. Haschek, Die Wellenlängen der Bogenspektren. I. u. II. 1904.

3) H. A. Rowland, A preliminary table of solar spectrum wavelengths. Chicago 1896.

4) Kellner, Das Lanthanspektrum. Inaugural-Dissertation. Bonn 1904.

5) H. Kayser, Die Bogenspektren von Ittrium und Itterbium. Abhandl. der Berliner Akad. 1903.

Samariumspektrums von Rutten, dann die Tantal-Messungen von Morsch und schließlich die Neodym-Messungen von Bertram. Die drei letztgenannten Arbeiten wurden gleichzeitig mit der meinigen im hiesigen Institut angefertigt.

Ich lasse nun eine Aufstellung sämtlicher von mir gemessener Wellenlängen folgen, doch möchte ich vorher noch bemerken:

Solchen Linien, die mit Bestimmtheit als dem Lanthan zugehörig erkannt wurden, ist ein La beigesetzt; dabei bedeutet ein hinzugefügtes R, Ky, E oder Ke, daß sie als solche auch von Rowland, Kayser, Exner und Haschek oder Kellner gemessen wurden. Ein ? zeigt an, daß mir die Zugehörigkeit zum Lanthan zweifelhaft scheint, ohne daß ich die Linie anders deuten könnte. Verunreinigungen wie Bo, Si, Ca, Ba und Mg etc. sind nicht mit aufgeführt. In den nachstehenden Tabellen ist eine Intensitätsskala von 1—10 verwandt, wo 1 eine noch eben sichtbare Linie, 10 eine der stärksten darstellt. Diese Schätzungen sind willkürlich. r bedeutet, daß die Linie umgekehrt, u, daß sie unscharf ist.

Das Linienspektrum.

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
2471,999	1	?	
2610,428	6	La	Ke, E
77,988	2	?	Cr ?
2729,987	2	La	Ky
80,336	2	La	Ky
96,468	1	La	Ky
98,645	2	La	Ke
2808,468	7	La	Ke, E, Ky
15,450	1u	La	Ky
48,445	1	?	Fremd ?
56,001	3	La	Ke
59,842	1u	?	Fremd ?
63,056	2	La ?	
80,743	2	La	Ke
85,249	4	La	Ke
93,185	4	La	Ke
99,861	1u	?	Fremd ?
2950,615	3	La	Ke, Ky
63,036	1	La	Ky
3010,924	2	La	Ke
96,124	2	La	E
3104,702	6	La	Ke, E
08,568	2	La	E
09,544	3	La	Ke, E
42,880	5	La	Ke, E

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
3148,648	1u	?	
76,088	3	La	Ke, E, R
79,454	1	La ?	E, wahrscheinlich Ca!
79,888	2	La ?	E
84,087	1u	?	nach R, V?
85,505	1u	?	nach R, V?
93,130	2	La ?	Ke, E, Rütten 125? Verunreinig.?
3215,929	4	La	Ke, E auf Fe
35,763	1	La ?	E, nach Ky Yb? Verunreinigung?
45,248	8	La	Ke, E
47,159	2	La	E
49,483	7	La	Ke, E
65,792	8	La	Ke, E
3303,239	8	La	Ke, E, R
07,115	3	La	Ke, E
37,611	8	La	Ke, E, R
42,356	3	La	Ke, E
44,682	8	La	Ke, E, R
49,948	1u	?	Verunreinigung? Rütten 954.
57,603	2	La ?	E
62,167	3	La	Ke, E
76,451	5	La	Ke, E, R
81,024	8	La	Ke, E, R
81,556	3	La	Ke, E
88,735	2	La ?	Ke, E, nach Ky Y? fremd?
97,882	1u	?	nach Rütten Sm? Verunreinigung?
3404,653	3	La	E
50,785	1u	La	E
52,354	5	La	Ke, E
53,311	5	La	Ke, E, R
61,331	3	La	Ke, E, R
80,750	1	La ?	E, fremd?
3510,133	3	La	Ke, E
13,064	3	La ?	Ke, E, Y?
14,209	2	La	Ke, E
28,726	2	?	Fremd?
30,805	2	La	E
34,713	2	?	Fremd? C?
37,626	2	?	
45,095	3	?	Y?
50,962	3	La	Ke, E
53,732	3	?	Fremd?
57,396	5u	La	E
60,726	3	?	
63,943	3	?	Fremd? Y?
66,254	3	?	Fremd?
74,561	7	La	Ke, E, R
81,994	2	La ?	Ke, Verunreinigung?
93,443	2	?	
3601,201	4	La	Ke, E
12,496	2	La	Ke, E
13,249	2	La	Ke, E
21,893	1u	?	
28,980	6	La	Ke, E, R
36,819	1	La	Ke, E
37,303	4	La	Ke, E
41,677	4	La	Ke, E

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
3645,561	8	La	Ke, E, R
49,663	2	La?	E, R, nach Rütten Sm? auf Fe
50,328	6	La	Ke, E
62,220	5	La	Ke, E
72,164	3	La	Ke, E
99,684	1	?	
3701,945	1	?	
04,660	6r	La	E
05,968	6	La	Ke, E
13,696	7	La	Ke, E
15,014	5	La	Ke, E
15,675	6	La	Ke, E
24,921	1	?	Fremd? Y?
25,199	3	La?	Ke, E, fremd? Yb, 201_3
35,988	3	?	
59,227	8	La	Ke, E, R — Wegen des starken Hervortretens der Cyanbande konnten hier nur die stärksten Linien gemessen werden.
80,823	3	La	Ke, E
84,945	3	La	E
90,967	9	La	Ke, E, R
94,916	8	La	Ke, E, R
3840,831	8	La	Ke, E
46,784	2	?	Fremd?
49,167	8	La	Ke, E, R
71,764	10	La	Ke, E
86,464	10	La	Ke, E auf Fe
95,801	8	La	E auf Fe
98,743	2	La?	Ke, E fremd? C?
3902,717	2	La	Ke, E
10,952	2	La	Ky
16,186	10	La	Ky, Ke, E, R
21,684	10	La	Ke, E, R
27,709	4	La	Ke, E
29,359	10	La	Ke, E, R
36,367	6	La	Ke, E
49,240	10	La	Ke, E, R
53,827	3	La	Ke, E
88,668	10	La	Ke, E, R
95,911	10	La	Ke, E, R
4015,557	6	La	Ke, E
23,734	3	La	Ke, E, R
26,038	5	La	Ke, E, R
31,848	9	La	Ke, E, R
36,747	2	La	Ke
37,371	5	La	Ke, E
43,066	9	La	Ke, E, R
50,241	6	La	Ke, E, R
60,476	6	La	Ke, E
64,939	6	La	Ke, E, R
65,734	3	La	Ke, E
67,547	8	La	Ke, E, R
76,853	4	La	E auf Fe
77,487	10	La	Ke, E, R, dicht daneben Y
79,327	4	La	Ke, E
86,866	10	La	Ke, E, R
89,767	4	La	Ke, E
99,695	6	La	Ke, E, R
4105,029	4	La	Ke, E

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
4109,641	1	La ?	Ke, E, fremd? Nd R?
09,965	3	La	Ke, E, auf Fe
17,836	3	La	Ke, E
23,379	9	La	Ke, E, R
37,182	4	La	Ke, E, auf Fe
41,871	10	La	Ke, E, R
52,108	8	La	Ke, E, R
52,915	5	La	Ke, E, R
57,653	1	La ?	Ke, E, fremd? Sm?
60,408	4	La	Ke, E
63,461	4	La	E
71,257	3	La	E
71,878	2u	La	Ky
72,467	4	La	Ke, E
77,634	4	La	Ke, E
87,472	6	La	Ke, E, R
92,507	6	La	Ke, E
96,710	8	La	Ke, E, R
4204,195	5	La	Ke, E, R, auf Fe
17,716	6	La	Ke, E, R, auf Fe
31,122	4	La	Ke, E
38,558	9u	La	Ke, E, R
50,170	6	La	Ke, E
57,086	4	La	Ke, E
62,510	3	La	Ke, E
63,750	6	La	Ke, E, R
69,662	7	La	Ke, E, R
75,802	5	La	Ke, E
80,429	6	La	Ke, E
87,137	7	La	Ke, E, R
96,213	8	La	Ke, E, R
4300,606	5	La	Ke, E
02,689	1u	La ?	Ke, Ca!
06,160	4	La	Ke, E
11,902	3	La	Ke, E
16,068	2	La	Ke, E
22,673	7	La	Ke, E
33,933	10	La	Ke, E, R
35,135	5	La	Ke, E, R
39,600	1u	La ?	E, Cr? *)
40,105	1	La ?	Ky, E, Verunreinig.? Sm? 108_1.
40,898	3	La	Ke, E
53,987	1	?	
54,570	8	La	Ke, E
54,972	6	La	Ke, E
58,085	2	La	Ky
60,649	2u	?	Ti R?
61,024	1	?	
63,236	4	La	Ky, Ke
64,845	8	La	Ke, E
68,071	1u	?	
78,280	6	La	Ke, E
79,421	1u	?	V R?
80,721	4	La	Ke, E
85,380	5	La	Ky, E, Ke, R
90,060	5	La	Ke, E
93,778	3	La ?	Ky, Ke, Verunreinigung?

*) Diese Linie war zum Messen zu schwach, ich gebe deshalb den Wert von Exner und Haschek.

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
4396,477	2u	La	Ky, Ke
96,958	2u	?	
97,207	1u	?	Y?
4402,825	5	La	Ke, E
03,195	3	La	Ky
11,382	2	La	Ky
13,612	1u	?	Sm?
17,276	1u	?	
19,328	4	La	Ke, E
24,080	6	La	Ke, E
27,750	7	La	Ke, E, R, dicht dabei Sm 749,
30,064	10	La	Ke, E, R [nach Rütten?
33,121	4	La ?	Ky, Verunreinigung?
36,013	4	La	Ke, E
37 086	2	?	Verunreinigung? Sm?
40,902	1u	?	
42,839	4	La	Ke, E
44,119	1u	La	Ky
44,369	3	La	Ke, E
45,289	2	La	Ky
52,338	8	La	Ke, E
54,018	2u	La	Ky
55,402	3u	La	Ky
55,985	6	La	Ke, E
69,144	5	La	Ke, E
74,232	1u	La	Ky
74,716	3	La	Ky
79,990	3	La	Ky, E
86,244	4	La	Ke, E
91,951	3	La ?	Ky, E, fremd? Y?
93,308	4	La	E
93,986	2	La	Ky
94,869	4	La	Ke, E
99,240	3	La	Ke, E
4500,411	6	La	Ke, E
01,761	3	La	Ke, E
22,550	8	La	Ke, R, E
25,480	6	La	Ke, E
26,287	8	La	Ke, E
30,755	1u	La	Ky
41,953	3	La	E
49,682	6	La	Ke, E
50,333	1u	La	Ky
50,948	2	La	E
52,677	2u	La ?	Ky, E
58,650	8	La	Ke, E
59,467	6	La	Ke, E
65,023	2	La ?	Ky, E
68,095	7	La	Ke, E
70,210	7	La	Ke, E
71,144	2u	La	Ky
75,073	8	La	Ke, E
80,249	7	La	Ke, E
81,383	2u	La	Ky
96,353	2	La	Ky
4602,213	3	La ?	E
04 410	1u	La ?	Ky fremd?

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
4605,268	1u	?	
05,962	6	La	Ky, Ke, E
13,576	7	La	Ke, R, E
15,240	2u	La	Ky
20,059	7	La	Ke, E
36,603	1u	?	
45,488	5	La	Ke, E
46,542	1	?	
47,673	2	?	Fe?
48,844	3	La	Ke, E
50,528	2	?	
52,290	2	La ?	Ke, E, fremd? Y?
55,714	7	La	Ke, E
60,907	2	?	C?
62,718	6	La	Ke, E
63,972	5	La	Ke, E
69,097	5	La	Ke, E
72 005	4	La	Ke, E
91,344	4	La	Ke
92,681	5	La	Ke
99,796	2u	La	Ke
4702,809	1u	?	
03,446	3	La	Ke
08,350	6	?	
13,081	8	?	
14,307	3	?	
15,631	1u	?	
16,594	8	La	Ke
17,743	5	?	
19,212	1u	?	
20,081	8	?	
20,827	1u	?	
23,862	3	?	
24,565	5	La	Ke
28,555	10	La	Ke
29,273	1u	?	
33,978	3	?	
37,494	1u	?	Cr?
39,061	3	?	
40,433	8	?	
42,289	1u	?	
43,255	10	La	Ke
48,897	8	La	Ke
50,593	5	?	
52,561	2	?	
53,000	1u	?	
53,305	1u	?	
57,147	1u	?	
57,342	1u	?	
57,744	1u	?	Cr?
58,586	1u	?	
59,890	1u	?	Fremd!
67,085	7	La	Ke
70,629	5	?	
75,339	2	?	
80,082	3	?	
80,734	1u	?	

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
4791,570	1	?	
92,644	1u	?	
94,749	2u	?	
96,864	4	?	
4800,178	3	?	
00,426	3	?	
04,218	7	La	Ke
09,182	7	La	Ke
17,333	2r	?	
24,220	8	La	Ke
27,031	3	?	
30,682	2	?	
39,689	5	?	
40,183	5	?	
43,452	1u	?	
50,742	5	?	
50,978	5	?	
55,110	3	?	
61,062	7	La	Ke
69,077	1u	?	
70,734	2	?	
79,020	3	?	Fremd?
86,990	1u	?	
87,780	2u	?	
94,414	1u	?	
4900,085	8	La	R, Ke
02,037	3	?	
05,294	2	?	Fe?
16,780	1u	?	
21,128	7	La	Ke, R
21,952	7	La	Ke, R
25,553	1	?	
34,999	5	La	Ke
35,773	2	?	
46,004	1	?	
46,602	5	?	
49,940	6	La	Ke
52,213	4	?	
56,230	1u	?	
64,982	1	?	
68,757	1u	?	Ti R?
70,552	5	La	Ke
78,096	2	?	
85,089	1u	?	
86,989	6	La	Ke
91,436	5	La	Ke, R
94,024	3	?	
94,821	1u	?	
96,974	2	?	
99,641	8	La	Ke, R
5001,960	2	La ?	Wie weit die zwischen 5000 und 5100 liegenden Linien dem Lanthan angehören, konnte nicht entschieden werden, da für diesen Bereich keine Messungen zum Vergleich vorlagen.
02,282	2	La ?	
19,685	2u	La ?	
47,043	4	La ?	
48,182	1u	La ?	
50,737	4	La ?	
56,628	4	La ?	

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
5063,070	2	La ?	
68,040	2	La ?	
72,295	1u	La ?	Fe ?
79,119	1u	La ?	
79,546	1u	La ?	
80,384	1u	La ?	
90,733	1	La ?	
96,799	1u	La ?	
5103,310	1u	La ?	
06,414	7	La	Ke, auf Fe
09,290	1u	?	
14,732	8	La	Ke
21,040	2	?	
23,160	7	La	Ke
35,621	1u	?	
45,594	6	La	Ke, auf Fe
56,910	5	La	Ke
57,612	5	?	
58,863	5	La	Ke
63,787	5	La	Ke
64,197	1u	?	C ?
67,952	3	?	
73,065	2	?	
74,015	3	?	
77,471	8	La	Ke
79,275	2	?	
83,584	10u	La	Ke
84,063	4	?	
88,374	5	La	Ke, auf Fe
5204,321	5	?	
12,037	8	La	Ke
26,362	2	?	
34,445	8	La	Ke
38,277	1u	?	Verunreinigung ?
39,716	2	?	
40,981	3	?	Fremd ? auf Fe
53,621	5	?	Fe ?
58,019	1	?	
59,549	4	La	Ke
71,359	6	La	Ke
76,586	3	?	
79,303	2	?	
87,596	1u	?	
91,010	4	La	Ke, auf Fe
5302,159	8	La	Ke
02,813	5	La	Ke
03,727	6	La	Ke
04,187	3	?	
07,715	2	?	
20,335	1	?	
23,745	2	?	
40,879	4	La	Ke
58,060	4	?	
59,911	1	?	
66,077	2	?	
77,290	5	La	Ke
80,214	1	?	

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
5381,187	5	La	Ke
82,104	4	La	Ke
90,832	1u	?	
5415,873	3	?	
22,312	2	?	
37,748	3	?	
55,340	8u	La	Ke
58,876	3	?	
64,568	5	La	Ke
67,113	4	?	
75,358	8	?	
80,916	2	?	
82,465	6	La	Ke
87,014	1u	?	
91,252	4	?	
93,654	5	La	Ke
98,907	2u	?	
5501,545	10	La	Ke, R
02,449	3	?	
02,861	3	?	
04,013	8	La	Ke
06,211	6	La	Ke
07,550	1u	?	
15,493	5	?	
17,563	6	La	Ke
24,615	1u	?	
26,730	2u	?	
30,095	4	?	
32,261	3	?	
35,889	6	La	Ke
41,472	7	?	
45,136	4	?	
62,760	1u	?	
65,632	5	?	
65,935	5	La	Ke
67,140	3	?	
68,674	6	La	Ke
70,586	2	?	
78,218	1u	?	
82,168	1u	?	Ca?
88,544	8	La	Ke
91,705	1	?	
5610,765	1u	?	
13,074	1u	?	
31,423	8	La ?	
32,213	6	La ?	
39,491	6	La ?	
48,444	10	La ?	
55,059	2r	La ?	
56,786	2	La ?	
57,927	8	La ?	
61,587	1u	?	Fe?
64,786	1u	?	La?
67,801	1u	?	La?
70,190	1u	?	Ni?
71,753	5	La ?	
82,446	1u	?	La?

λ	Intensität	Element	Bemerkungen
5683,897	1u	?	La?
90,615	1u	?	Si R?
96,400	7	La ?	R
99,584	3u	?	
2700,448	3u	?	
01,352	2u	?	Si R?
02,765	2	?	
03,470	3r	?	
11,014	2u	?.	
12,612	6	?	La?
14,230	4	?	La?
14,736	2u	?	
20,222	5	?	Yb?
27,481	4	?	La?
35,152	5	?	La?
40,862	8	?	La?
43,136	2r	?	La?
44,619	8	?	La?
62,040	8	?	La?

Eine eingehendere Besprechung des ganzen Spektrums scheint mir nach den hinter den einzelnen Wellenlängen angegebenen ausführlichen Noten überflüssig. Nur könnte ich noch bemerken, daß meine Messungen eine genügende Übereinstimmung mit denen von Exner und Haschek zeigen. Auch ich habe, wie Kellner, die Linien 3832,46, 3835,24, 3838,42, 3846,15 mit der Intensität $i = 2$ in der Cyanbande nicht finden können, da diese immer sehr stark auftrat und deshalb ein genaues Aussuchen unmöglich machte. Ebenfalls habe ich die Linien 2660,51 und 4144,10, $i = 1$ vergebens gesucht.

Eine bessere Übereinstimmung ergab sich mit Kellners Messungen. Die Abweichungen waren durchweg gering. Nur gibt Kellner zwei Linien 4137,**275** und 5163,**893** an, während ich immer 4137,**182** und 5163,**787** fand; diese Unterschiede werden wohl durch Druckfehler zu erklaren sein. Außerdem habe ich einige von ihm aufgeführte Linien nicht auffinden können. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß manchmal seine Intensitätsangaben weit niedriger sind als meine, was wahrscheinlich auf eine kürzere Belichtung seiner Platten zurückzuführen sein wird.

Da Rowland nur die stärksten Lanthanlinien gemessen hat, so ist ein Vergleich mit seinen Resultaten nicht von Bedeutung.

Zum Schluß habe ich nun noch auf das Bandenspektrum hinzudeuten, doch kann ich den Ausführungen Kellners nichts Wesent-

liches hinzufügen. Trabanten, wie sie Kellner bei der ersten und zweiten Bandengruppe bestimmt hat, konnte ich nicht finden. Die dritte Bandengruppe, die ungefähr bei 5380 beginnt, war so schwach, daß sie nicht gemessen werden konnte; doch ließen sich nach meiner Meinung 6 Bandenköpfe erkennen, die aus je zwei Kanten gebildet wurden. Etwas deutlicher war die bei 5600 anfangende vierte Bandengruppe, indes konnte ich auch hier nur die beiden ersten der fünf sichtbaren Bandenköpfe feststellen; sie zeigten dasselbe Aussehen wie die der dritten Gruppe. Während die erste Bandengruppe ganz unaufgelöst war, zeigten einige und zwar die letzten Kanten der zweiten Gruppe, beginnende Auflösung; die dritte und vierte Gruppe waren völlig aufgelöst. Die Genauigkeit, mit der die Banden gemessen werden konnten, ist natürlich nicht von dem Grade, wie die des Linienspektrums, da die Kanten alle breit und diffus waren. Sie genügt jedoch, wie die ersten Differenzen zeigen, für die zweiten Differenzen aber reicht sie nicht hin.

Wie man sieht, nehmen die Abstände der Kanten der ersten Bandengruppe gesetzmäßig zu; in der zweiten Gruppe sind sie gegen Ende verhältnismäßig größer, wodurch die beginnende Auflösung erklärt wird. Bei der vierten Gruppe sind die Differenzen sehr groß, die einzelnen Banden müssen also aufgelöst sein, was ja durch die Tatsache bestätigt wird.

Bandenspektrum.

I. Bandengruppe.

λ	Δ	Bemerkungen
4372,1		Hauptkante
76,0	3,9	Kante
79,9	3,9	Kante
83,7	3,8	Kante, auf Fe
87,7	4,0	Kante
91,8	4,1	Kante
95,9	4,1	Kante
4400,2	4,3	Kante
04,9	4,7	Kante
09,9	5,0	Kante

II. Bandengruppe.

λ	Δ	Bemerkungen
4418,4		Hauptkante
23,3	4,9	Kante
28,2	4,9	Kante
33,4	5,2	Kante, zeigt beginnende Auflösung
38,2	4,8	Kante, „ „ „
43,2	5,0	Kante, „ „ „
48,2	5,0	Kante, „ „ „
53,4	5,2	Kante, „ „ „
58,7	5,3	Kante, „ „ „
64,4	5,7	Kante, „ „ „

IV. Bandengruppe.

λ	Δ	Bemerkungen
5600,2 } 02,6 }		Hauptkante
26,3 } 28,8 }	26,1 26,2	Kante

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Bonner Universität angefertigt.

Es ist mir eine ehrende Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für sein freundliches Entgegenkommen und seinen Rat, mit dem er mir stets zur Seite stand.

(Eingegangen am 13. November 1905.)

Zur Definition der Radioaktivität.

Von Karl Schaum.

Vor einiger Zeit habe ich auf die Notwendigkeit, eine einheitliche Definition des Begriffes „Radioaktivität" zu schaffen, hingewiesen.[1] Es lag mir wesentlich daran, das Unzweckmäßige der Identifizierung von „Radioaktivität" und „Umwandlung eines chemischen Atoms in ein

1) Diese Zeitschr. **II.** 213. 1904.

Atom anderer Art" oder — hypothesenfreier — „von der Temperatur unabhängige Umwandlung" hervorzuheben; der Begriffsinhalt des Wortes „radioaktiv" schien mir unweigerlich mit dem Vorhandensein einer Emission verknüpft, die von anderer Seite als unwesentlich betrachtet wurde. Man hat sich in der Wissenschaft schon an manchen lucus a non lucendo gewöhnt; es wäre aber sicherlich sehr leicht gewesen, für die oben charakterisierten Umwandlungen eine definierende Bezeichnung an Stelle des etwas ganz anderes aussagenden Namens „Radioaktivität" zu setzen.

Meine Hoffnung, daß sich recht viele Physiker und Chemiker zu der angeregten Frage äußern möchten, hat sich nur sehr spärlich erfüllt. Um so erfreulicher ist es, daß eine Autorität auf dem Gebiet der Radioaktivität, Frederick Soddy, in dieser Angelegenheit das Wort ergriffen hat.[1]) Er gibt folgende Definition:

„Radioaktiv ist ein Stoff, welcher die wesentliche Eigenschaft besitzt, korpuskulare Strahlung auszusenden."

Ich selbst hatte nachstehende beide Formulierungen vorgeschlagen:

„Radioaktiv ist ein Stoff, welcher bei freiwilliger Umwandlung einer in ihm enthaltenen Atomart Ionen emittiert."

„Radioaktiv sind alle chemischen Individuen (event. auch Systeme von Stoffen), welche bei freiwilliger chemischer Umsetzung Ionen emittieren."

Weshalb ich damals der zweiten, umfassenderen Definition zuneigte, will ich hier nicht näher erörtern; nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung erkläre ich mich völlig mit der Soddyschen Fassung einverstanden, die ja in ihrer Tendenz, die *Strahlung*, und nicht irgendwelche Umwandlungen als das *Wesentliche* anzusehen, mit meinen Absichten völlig harmoniert.

Im übrigen muß ich aber eine Einwendung gegen Soddys Mitteilung erheben. Er sagt, daß meine Definitionen eine gewisse Verwechslung zwischen Ionen und strahlenden Teilchen verraten und keine der beiden Definitionen bei strenger Anwendung die gewöhnlichste Form der Radioaktivität in sich begreifen würde, da die Aussendung der α-Partikel den wesentlichen (und bisweilen ausschließlichen) Fall der korpuskularen Strahlung darstelle, die α-Partikel aber ursprünglich *keine* Ionen, sondern *ungeladene* Teilchen seien. Diese letztere Tatsache war mir zur Zeit der Niederschrift meiner Notiz (21. Juni 1904) unbekannt, Frederick Soddy aber jedenfalls auch, da die α-Strahlen noch in seinem zeitlich später (Oktober 1904) erschienenen Werk „Die Radioaktivität", S. 84 f., als positiv geladene Partikelchen bezeichnet sind.

1) Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik. **II.** 1. 1905.

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 11.

Die Absorptionsspektra von Neodym- und Praseodymchlorid.

Von Wilhelm Rech.

(Mit 2 Tafeln.)

Seit der Entdeckung des Absorptionsspektrums des Didyms durch Gladstone im Jahre 1858 sind dieses und später dann, nach der Trennung des Didyms in seine beiden Komponenten „Neodym" und „Praseodym" durch Auer von Welsbach im Jahre 1885, die Absorptionsspektra von Neodym und Praseodym der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Der Umstand, daß man in dem Absorptionsspektrum ein sehr feines Reagens auf diese seltenen Erden hatte, machte eine genauere Erforschung ihrer Absorptionsspektra erwünscht. So ist die Literatur über diesen Gegenstand eine derartig umfangreiche geworden, daß die Angabe derselben bei einiger Vollständigkeit weit über den Rahmen einer Schrift, wie der vorliegenden, hinausgehen würde, und ich infolgedessen darauf verzichten muß.

Ich kann das um so eher, als ganz kürzlich zwei Werke erschienen sind, die den Gegenstand erschöpfend behandeln, so daß ch dieselben nur wiederholen könnte. Ich meine das Hauptwerk über seltene Erden: C. Richard Böhm. Die Darstellung der seltenen Erden (2 Bände, Leipzig bei Veit & Co.), das in einem besonderen Kapitel, „Die Spektralanalyse" (Band II, p. 291 ff.), die seltenen Erden bespricht und dann eine gedrängte Übersicht der Literatur über die in Betracht kommenden Elemente gibt. Eine noch bessere und vollständigere Literaturangabe, die unseren Gegenstand bis in die neueste Zeit auf das Genaueste verfolgt, bringt der soeben erschienene 3. Band des groß angelegten Werkes über Spektroskopie von Prof. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie (Leipzig bei S. Hirzel, 1905).

Wie man schon aus den von Prof. Kayser[1]) aufgestellten

1) H. Kayser, Handbuch. Bd. III. 438 u. 440ff.

Tabellen der Messungen der Absorptionsstreifen von Nd und Pr ersieht, gehen die Angaben über die Lage und die Intensität, ja sogar über die Zahl der einzelnen Absorptionsstreifen dieser Elemente derartig auseinander, daß man bis jetzt die Absorptionsspektren noch nicht genau hat feststellen können.

Forscht man nach den Gründen dieser auffallenden Tatsache, so findet man als den hauptsächlichsten zunächst den, daß die betreffenden Elemente sich bisher nicht mit Sicherheit rein darstellen ließen. Je nach der Art der fraktionierten Trennung der Erden ergaben sich vollständig verschiedene Körper mit verschiedenen Absorptionsspektren. Erst nachdem man in neuerer Zeit den nach Ansicht von Prof. Kayser[1]) einzig möglichen Weg betreten hat, der zum Ziele führen kann, nämlich: daß Chemie und Spektralanalyse gemeinsam arbeiten, indem der Effekt der Fraktionierung spektroskopisch verfolgt und nach diesem Ergebnis das weitere Fraktionieren gerichtet wird, ist man dem Ziele, einerseits ein reines Element, andererseits damit ein reines Spektrum zu erhalten, sehr nahe gekommen.

Ein weiteres Hindernis der genauen Festlegung der Absorptionsspektra ist sodann in einer Reihe von Veränderungen der Spektra ein und desselben Elementes begründet. Nicht nur die verschiedenen Salze des Elementes zeigen verschiedene Spektra, auch das Lösungsmittel ist von Einfluß auf dieselben. Auch Beifügung von Säuren, selbst Zusatz von anderen Elementen, ändert das Spektrum.

Doch sind diese letzten Veränderungen nicht sehr erhebliche, wenigstens geringe gegenüber den großen Veränderungen, die im Aussehen der Spektra, wie bei allen Absorptionsspektren, bei Änderungen der Konzentration auftreten. Aber gerade über diese Veränderlichkeit der Absorptionsspektren der seltenen Erden in Beziehung zu Änderungen der Konzentration liegen bisher nur wenige genauere Messungen vor. Zwar ist bekannt, daß die Absorptionsbanden bei verschiedenen Konzentrationen verschiedene Intensität und Ausdehnung zeigen, auch, daß einige der Absorptionsstreifen bei zunehmender Verdünnung konstant nach beiden Rändern hin abnehmen, unter Umständen bis zum völligen Verschwinden, während andere dabei keine Veränderungen zeigen, endlich, daß bei wachsender Konzentration der Lösungen zwei oder mehrere Banden zu Gruppen zusammen- und ineinanderfließen. Aber gerade infolge

1) H. Kayser, Abhandl. d. k. Akad. d. Wiss. Berlin 1903.

dieser Umstände werden diejenigen Untersuchungen dieser Art, welche sich nur auf einige und wenige Lösungen beziehen, nicht nur unvollständig, sondern sogar fehlerhaft, wie es z. B. mit derjenigen von Krüss und Nilson[1]) nach Ansicht Forslings[2]) der Fall ist.

Nun hat Forsling diesen Fehler zu beseitigen gesucht, indem er in möglichst systematischer Weise die Änderung der Absorptionsspektra verschiedener Salze von verschiedenen seltenen Erden bei Änderung der Konzentration und Beibehaltung derselben Dicke der Flüssigkeitsschicht studierte, und diese Änderungen auch in Kurven aufzeichnete.[3]) Aber auch diese Kurven machen, wenn sie auch einen großen Fortschritt gegenüber früherem darstellen, nach Ansicht von Prof. Kayser[4]) eine weitere Untersuchung nicht überflüssig.

Denn erstlich kann ein nach anderen Methoden hergestelltes Präparat reiner sein; sodann aber zeigt ein Blick auf die Kurven des Didymchlorids bei Forsling in der Gegend bei λ 5230 wo sich zwei Banden zu durchkreuzen scheinen, daß der hier gezeichnete Verlauf der Banden unwahrscheinlich ist. Ferner bringt Forsling auch nur das Absorptionsspektrum des alten Didyms und des Praseodyms, nicht das des Neodyms.

Alle diese Umstände veranlaßten den Verfasser, einer gütigen Anregung von Herrn Prof. Kayser zu folgen, die Absorptionsspektra von Neodym und Praseodym und ihre Veränderlichkeit bei Abnahme der Konzentration zu studieren. Herrn Prof. Kayser verdanke ich auch das Material zu der vorliegenden Untersuchung. Es stammte von Prof. Muthmann, und sowohl das Neodym- als das Praseodymoxyd ist als das reinste Material bezeichnet, in dem laut brieflicher Mitteilung an Prof. Kayser mittelst Okularinspektion spektroskopisch weder Samarium noch Lanthan mehr festzustellen gewesen sei.[5]) Es sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Muthmann für sein wertvolles Präparat bester Dank ausgesprochen.

1) G. Krüss und L. F. Nilson, Ber. chem. Ges. **20.** 2134—2171. 1887.

2) S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Akad. Handl. **28.** Afd. I. 1. 1902.

3) S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Akad. Handl. **18.** 1. Nr. 4. 1892 und **18.** 1. Nr. 10. 1893 für Didym, sowie: ibid. **23.** 1. Nr. 4. 1898 für Praseodym.

4) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. III. 437.

5) Außer diesem Präparat wurde noch ein anderes, von Prof. Muthmann erhaltenes, untersucht, das bei der fraktionierten Kristallisation unmittelbar vor dem oben bezeichneten Neodympräparat erhalten worden war und mit $NdCl_3$? Sa bezeichnet war. In demselben war es laut brieflicher Mitteilung unmöglich, mit bloßem Auge noch Samarium zu entdecken. Da es nun interessant war, festzustellen, ob es durch

Es waren mir von jeder Substanz nur 2 g zur Verfügung gestellt, so daß mir beim Arbeiten mit denselben eine gewisse Einschränkung angezeigt war. Von der Absicht, eine Grammäquivalent-Normallösung herzustellen, mußte ich abstehen, vielmehr darauf bedacht sein, mit möglicht hoher Konzentration der Lösung zu beginnen, um auch möglichst das Ineinanderfließen der Banden beobachten zu können. Ich löste daher die 2 g Neodym- bzw. Praseodymoxyd in je 10 cm^3 wässeriger Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,28 auf, so daß ich eine schön rote Lösung von 10 cm^3 Neodymchlorid und eine lauchgrüne von 10 cm^3 Praseodymchlorid erhielt. Diese beiden Lösungen nenne ich nun meine Normallösungen, von denen ich bei meinen Untersuchungen ausging. Sie erwiesen sich als stark genug, um den Verlauf der einzelnen Gruppen und deren Auflösung in die einzelnen Bänder genügend beobachten zu können.

Von diesen Normallösungen stellte ich nun abnehmende Konzentrationen nach Potenzen von 2 dar, indem ich jedesmal die vorhergehende Konzentration auf die Hälfte verdünnte. Das geschah in der Weise, daß ich eine mittelst geeigneter Pipette entnommene bestimmte Menge der Lösung mit der gleichen, mittelst derselben Pipette abgemessenen Menge destillierten Wassers versetzte. Dies setzte ich solange fort, bis die letzten Andeutungen der am längsten erscheinenden Absorptionsstreifen eben verschwanden, und gelangte so bis zu $^1/_{256}$-Normallösung beim Neodymchlorid, noch bis $^1/_{512}$-Normallösung beim Praseodymchlorid.

Als Absorptionsgefäß benutzte ich eine 20 cm lange Glasröhre, die mit einem Ansatzrohr zum Einfüllen der Lösung versehen war. Ihre beiden Enden waren abgeschliffen, so daß sie mittelst geschliffener Quarz- oder Glasplatten und Gummidichtung beiderseits verschlossen werden konnte. Dabei wurden die Platten einfach mittels gespannter Gummischnüre an die Enden der Röhre angedrückt. Diese Anordnung erwies sich genügend, um selbst bei mehrtägigem Verweilen der Lösung in der Röhre kein Durchsickern

Photographieren möglich sei, darin noch Samarium nachzuweisen, so wurde die Auflösung dieses Präparats, und zwar 2 g Oxyd desselben in 20 cm^3 HCl aq., bei abnehmender Schichtdicke untersucht. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung wurde bei den Schichtdicken 20, 15, 10, 5, 3, 1, 0,5, 0,25 und 0,1 cm in der später zu besprechenden Weise photographiert und von den Negativen Positive angefertigt, die, in Entfernung der Schichtdicken voneinander aufgeklebt, ein unzweideutiges Bild der Absorptionsstreifen und ihrer Abnahme bei Verringerung der Schichtdicke ergaben Sa war nicht festzustellen.

der Flüssigkeit bemerken zu lassen. Sie hatte aber den großen Vorteil, daß man nach jedem Versuch das Absorptionsgefäß auseinander nehmen und tüchtig ausspülen konnte, um es mit einer Lösung von anderer Konzentration zu beschicken.

Das ganze Spektrum der beiden Elemente bei sämtlichen Konzentrationen wurde photographiert mit Hilfe zweier Rowlandscher Konkavgitter, die im physikalischen Institut der Universität Bonn aufgestellt sind. Dieselben haben je 1 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch. Das eine derselben, das eine Totalbreite von 9 cm hat und in einem Messingkasten fest justiert ist, wurde für den brechbaren Teil des Spektrums benutzt; das zweite, in Rowlands Manier justierte, das nur eine Breite von 5 cm hat, diente zur Aufnahme der weniger brechbaren Teile des Spektrums. Die Dispersion des ersten Gitters beträgt 10 A. auf 0,595 mm, die des zweiten 10 A. auf 0,586 mm.

Bei Benutzung des ersten Gitters zur Aufnahme des brechbareren Endes des Spektrums war das Absorptionsgefäß mit Quarzplatten verschlossen; ebenso aus Quarz war die Linse, die dazu diente, die Strahlen der Lichtquelle möglichst parallel das Absorptionsgefäß durchlaufen zu lassen und ein scharfes Bild der Lichtquelle auf dem Spalt des Gitters zu entwerfen.

Als beste Lichtquelle erwies sich nach Prüfung von verschiedenen [1]) das Zirkonlicht, das für unsere Untersuchung vor allen anderen Lichtquellen den Vorzug verdiente, weil sein kontinuierliches Licht bei einigermaßen gutem Brennen bis unter 3000 A. reichte. Als genügende Expositionsdauer stellten sich bei gut brennender Lichtquelle 15—20 Minuten heraus.

Für die Aufnahme des weniger brechbaren Teiles des Spektrums war das Absorptionsgefäß mit Glasplatten verschlossen. Als Lichtquelle diente hier der positive Krater des elektrischen Kohlebogens, dessen Licht mittels einer Glaslinse auf den Spalt geworfen wurde.

Exponiert wurde hierbei 5—7 Minuten. Um das Spektrum zweiter Ordnung, das im weniger brechbaren Teile störend wirken würde, abzublenden, wurde eine verdünnte wässerige Kaliumbichromatlösung von 1 cm Dicke, wie sie bei A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente

1) Siehe hierüber: W. Friederichs, Über Absorptionsspektra von Dämpfen. Inaug.-Diss. Bonn 1905.

(Jena, bei Gustav Fischer, 1905), p. 56 angegeben ist, als Filter benutzt. Außerdem wurden, um die nach Rot gelegenen Teile des Spektrums länger wirken zu lassen, die Gelatinefolien nach Prof. Miethe als Strahlenfilter verwandt.

Photographiert wurde im (brechbareren) violetten Teil des Spektrums auf Schleußners orthochromatischen Planfilms, der sichtbare Teil jedoch auf sensibilisierten Films. Zu diesem Zwecke wurden frische Planfilms der „Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin“ mit einem neuen Farbstoff „Homocol“ der „Farbenfabriken vorm. Ed. Beyer in Elberfeld“, der mir von Herrn Prof. Kayser gütigst zur Verfügung gestellt wurde, sensibilisiert. Auf diese Weise gelang es mir, den sichtbaren Teil des Spektrums bis λ 6800 zu photographieren. Zum Entwickeln des Films wurden Ortol und Glyzin gebraucht, für die rotempfindlichen nur der letzte Entwickler. Zur Ausmessung der Photographien wurde jedesmal über die eine Hälfte des Spektrums das Bogenspektrum des Eisens mitphotographiert, dessen Linien als Normalen dienten.

Große Schwierigkeiten bereitet, wie bekannt, die Ausmessung von Absorptionsbanden. Der Abfall der Intensität an den Rändern findet so langsam statt, daß die Wahl des Punktes, wo Absorption beginnt, sehr willkürlich ist und in hohem Grade von der Übung des Beobachters abhängt. Unter dem Mikroskop einer Teilmaschine ist das Auffinden der Absorptionsgrenzen für die meisten Banden unmöglich. Ich mußte daher auf die genaueste Methode, wie sie bei Emissionslinienspektren angewandt wird: die Einstellung auf Normalen und Ränder auf der Teilmaschine, verzichten.

Dann bleibt der Weg übrig, daß man unter einer schwach vergrößernden Lupe oder auch mit unbewaffnetem Auge die Grenzen der Bänder durch feine Punkte oder Nadelstiche markiert und auf der Teilmaschine die Lage dieser Marken gegen die Eisennormalen ermittelt. Ich habe auch einige Messungen, besonders die der Absorptionsmaxima, auf diese Weise ausgeführt. Bequemer jedoch und wohl ebenso genau erwies sich folgendes Verfahren: An einem guten Zentimetermaßstab von 30 cm Länge, der noch in $^1/_2$ mm geteilt war, wurde die Lage und Ausdehnung der einzelnen Absorptionsstreifen beziehungsweise ihr Abstand gegen 4 oder 5 gleichmäßig über den Film verteilte Eisennormalen abgelesen. Die Ablesung geschah mittels Lupe, so daß man im allgemeinen noch die Fünftel, bei gut zu messenden Banden noch die Zehntel der halben Millimeter schätzen konnte. Diese Ablesungen des Abstandes in

Millimeter wurde dann mittels der bekannten Dispersion des Spektrums in Wellenlängen umgerechnet. Da 10 A. ungefähr 0,6 mm entsprechen, konnte man auf diese Weise, wenn man den Abstand noch bis auf ein Fünftel der halben Millimeter ablesen konnte, bis zu einer Genauigkeit von ± 2 Å. gelangen. Bei den gut zu messenden Banden, etwa 427, sowie 520 und 522, ist die Genauigkeit noch größer. Weiter wird man wohl bei der Ausmessung dieser so sehr schwierig zu messenden Absorptionsbanden nicht kommen; Angaben auf 0,1 Å. oder gar 0,01 Å., wie man sie manchmal findet, haben gar keinen Sinn.[1]) Um aber die Fehlerquellen noch möglichst auszumerzen, wurde jeder Film mindestens 4 mal gemessen, wobei jedesmal neu eingestellt und die Kanten der Banden immer aufs neue bestimmt wurden. Auf diese Weise wurde jedesmal die Bande „unter die Lupe" genommen, um die Kanten festzustellen. Aus den verschiedenen Messungen wurde dann das Mittel genommen.

Neodymchlorid.

Konzentration I. (Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ	
		von	bis
Starker	Absorptionsstreifen mit ziemlich scharfen Rändern	6382	6352
„	Absorptionsstreifen, verwaschen nach Violett	6305	6266
„	„ mit verwaschenen Rändern .	6251	6246
„	„ scharf nach Violett . . .	6234	6212
sehr starke	„ ziemlich scharf nach Rot, verwaschen nach Violett	5966	5600
„	Absorption mit ziemlich scharfen Rändern	5352	4526
schwacher	Absorptionsstreifen, unscharfe Ränder . .	4461	4426
starke	„ scharf nach Rot, verwaschen nach Violett	4349	4307
„	Absorption, verwaschen nach Rot, ziemlich scharf nach Violett	4304	4258
zieml. schwacher	Absorptionsstreifen mit unscharfen Rändern	4207	4164

1) Ich habe mich auch bemüht, für einzelne, die schärfsten, Banden genauere Bestimmungen der Wellenlänge zu machen und zu diesem Zwecke das Spektrum meines Materials am großen Rowlandschen Gitter, das einen Krümmungsradius von 6,6 mm hat, auf Schleußnerplatten aufgenommen. Aber die Dispersion dieses Gitters ist eine so große, daß selbst die schärfsten Banden jetzt völlig verwaschene Ränder zeigten, so daß von einer genaueren Bestimmung nicht im mindesten die Rede sein konnte.

Konzentration II. (1/2-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Starker	Absorptionsstreifen mit ziemlich scharfen Rändern	6380	6353
ziemlich starker	Absorptionsstreifen, verwaschene Ränder .	6299	6266
ziemlich starke	Absorptionslinie, ziemlich scharf	6253	6244
ziemlich starker	Absorptionsstreifen, scharfe Ränder . . .	6231	6213
sehr starke	Absorption mit verwaschenen Rändern, besonders nach Violett	5938	5630
starke	Absorption, schärfer nach Rot, sehr unscharf nach Violett	5339	4973
„	Absorption, unscharfe Ränder	4890	4546
sehr schwacher	Absorptionsstreifen mit unscharfen Rändern	4455	4429
„	„ als hellere Kante dem folgenden vorgelagert	4345	4338
starker	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf . . .	4337	4320
„	„ „ „	4298	4292
sehr starker	„ scharfe Ränder	4287	4262
ziemlich starker	„ ziemlich scharfe Ränder .	4189	4176
„	Absorptionslinie, „ „ „ .	3805	3799

Konzentration III. (1/4-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Andeutung	eines Absorptionsstreifens	6708	
starker	Absorptionsstreifen, wie bei Konz. II . .	6379	6348
ziemlich starker	„ „ „ „ II . .	6297	6263
ziemlich starke	Absorptionslinie, ziemlich scharf	6254	6242
starker	Absorptionsstreifen	6229	6213
sehr starke	Absorption, verwaschen nach Violett . .	5915	5659
starke	„ „ „ „ . .	5331	4993
sehr schwacher	Absorptionsstreifen, mit sehr verwaschenen Rändern	4905	4855
schwacher	Absorptionsstreifen, zieml. verwasch. Ränder	4809	4790
stärkerer	„ „ „ „	4774	4734
„	„ ziemlich scharfe Ränder .	4703	4677
starke	Absorption mit verwaschenen Rändern. .	4648	4569
schwacher	Absorptionsstreifen, ziemlich scharfe Ränder	4449	4426
sehr schwacher	„ verwaschen	4345	4339
„ „	„ „	4336	4326
schwache	Absorptionslinie, der folgenden vorgelagert	4298	4292
sehr schwache	„ ziemlich scharfe Ränder .	4285	4278
sehr stark	„ sehr scharfe Ränder . .	4277	4268
schwacher	Absorptionsstreifen, verwaschen	4185	4178
starke	Absorptionslinie, scharf	3803	3800

Konzentration IV. (1/8-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Vollständige	Absorption		6752
sehr schwache	Andeutung des Streifens	6248	
schwacher	Absorptionsstreifen	6227	6218
starke	Absorption mit verwaschenen Rändern . .	5886	5676
sehr schwache	„ mit verwaschenem Rand, nach Violett in die folgende übergehend . .	5330	5275
sehr starke	Absorption mit unscharfen Rändern . .	5272	4997
sehr schwache	Absorptionsstreifen, sehr verwaschen . .	4900	4865
„ „	„	4808	4791
starker	„ ziemlich scharfe Ränder .	4773	4738
„	„	4701	4682
ziemlich starke	Absorption mit sehr verwaschenen Rändern	4629	4590
schwacher	Absorptionsstreifen, unscharfe Ränder . .	4334	4324
sehr schwacher	„ (letzte Andeutung) . . .	4297	4294
sehr starke	Absorptionslinie, scharf	4276,5	4268,5
sehr schwache	Absorption, verwaschen (letzte Andeutung)	4185	4177
schwache	Absorptionslinie, ziemlich scharf	3802	3800

Konzentration V. (1/16-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Vollständige	Absorption		6776
sehr schwacher	Absorptionsstreifen	6229	6218
schwache	Absorption, dem folgend. Streifen vorgelagert	5886	5850
sehr starker	Absorptionsstreifen, verwaschen nach Rot, scharf nach Violett	5886	5697
sehr schwacher	Absorptionsstreifen	5329	5268
„ „	„ mit schwachem Übergang in den folgenden	5258	5176
„ „	Absorptionsstreifen	5150	5140
schwacher	„	5139	5113
sehr schwacher	„	5096	5082
„ „	Absorption, allmähl. Übergang bis ungefähr		5050
„ „	Absorptionsstreifen	4804	4790
starker	„ ziemlich scharf . . .	4763	4743
„	„ „ „ . . .	4696	4685
„	Absorption, verwaschen	4622	4596
schwacher	Absorptionsstreifen, unscharf	4333	4325
sehr starke	Absorptionslinie, scharf	4275,5	4270
sehr schwache	Absorption (letzte Andeutung)	4180	
schwache	Absorptionslinie, zieml. scharf (letzt. And.)	3802	3800
starke	Absorption	3582	3448

Konzentration VI. ($^1/_{32}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Vollständige	Absorption		6785
sehr schwacher	Absorptionsstreifen (letzte Andeutung) . .	6225	6217
„ „	„ „ „	5886	5840
schwache	Absorption, übergehend in die folgende .	5840	5823
sehr starke	„ mit ziemlich scharfem Rand nach Rot	5823	5708
schwacher	Absorptionsstreifen	5325	5315
sehr schwacher	„ unscharf	5258	5250
starker	„ „	5236	5192
sehr schwacher	„	5147	5139
schwacher	„	5137	5110
sehr schwacher	„	5093	5084
ziemlich starker	„ unscharf	4762	4746
starker	„ scharf	4694	4685
sehr schwacher	„ verwaschen	4622	4596
„ „	„ „ (letzt. Andeut.)	4332	4326
sehr starke	Absorptionslinie, scharf	4274,5	4270,5

Konzentration VII. ($^1/_{64}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Vollständige	Absorption, ungefähr		6850
schwache	Andeutung eines Absorptionsstreifens . .	6772	
äußerst schwacher	Absorptionsstreifen (Andeutung)	5832	
sehr schwacher	„ verwaschen	5821	5795
schwacher	„	5787	5779
ziemlich starker	„	5740	5732
starker	„	5725	5710
„	„ ziemlich scharf . . .	5228	5216
„	„ „ „	5209	5201
schwacher	„ verwaschen	5135	5112
„	„ breit, verwaschen . .	5092	5085
„	„ verwaschen	4762	4748
„	„ „	4693	4685
sehr schwacher	„ „	4611	4607
sehr starke	Absorptionslinie, scharf	4273,5	4270,5
schwacher	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf . . .	3560	3552
starker	„ „ „	3540	3533
„	„ breiter, verwaschen .	3506	3500
„	„ ziemlich scharf	3469	3460

Konzentration VIII. ($^1/_{128}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Vollständige	Absorption		6850
schwächere	„ noch bis		6783
ziemlich starker	Absorptionsstreifen, verwaschen	5790	5778
starker	„ ziemlich scharf . . .	5763	5744
„	„ „ „ . . .	5743	5731
ziemlich starker	„ „ „ . . .	5722	5712
starker	„ scharf	5225	5217
„	„ „	5208	5202
sehr schwacher	„ verwaschen	5135	5112
schwacher	„ „	5091	5085
„	„	4761	4746
„	„	4693	4686
starke	Absorptionslinie	4273	4270,5
ziemlich starker	Absorptionsstreifen, scharf	3546	3532
schwacher	„ „	3510	3499
„	„ „	3470	3460

Konzentration IX. ($^1/_{256}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Vollständige	Absorption bis		6850
schwächere	„ (Andeut. eines Streifens) noch bis		6796
sehr schwacher	Absorptionsstreifen	5790	5778
„ „	„	5763	5744
„ „	„	5742	5732
schwacher	„ unscharf	5722	5712
sehr schwacher	„ ziemlich scharf . . .	5228	5217
„ „	„ „ „ . . .	5208	5202
„ „	„ „ „ . . .	5136	5112
„ „	„	4764	4747
„ „	„	4695	4686
starke	Absorptionslinie	4273	4271
ziemlich starker	Absorptionsstreifen	3547	3533
„ „	„	3510	3499
„ „	„	3470	3460

Absorptionsmaxima des Neodymchlorids.

Eigene Messung	Schottländers Messung	Bemerkungen
6796		nur andeutungsweise sichtbar bei Konzentration IX
6708	6710	„ „ „ „ „ II
6366	6366	
6286	6293	6285 Forsling
6248	6250	
6222	6225	
5865	5865	nur sichtbar bei den Konzentrationen V und VI
5832	5832	„ „ „ „ „ VI „ VII
5808	5807	„ „ „ „ „ VII
5785	5783	
5754	5756	
5736	5736	
5717	5717	
5320	5318	nur sichtbar bei der Konzentration VI
5254	5257	„ „ „ „ „ VI
5222	5219	
5205	5204	
5145		bei Krüss 5146; nur sichtbar bei Konz. V u. VI
5122	5118	
5089	5088	
4880	4880	nur sichtbar bei den Konzentrationen III und IV
4798	4798	„ „ „ „ „ III—V
4754	4759	4759 Formáneck, 4755 Auer
4690	4690	bei Krüss 4690 Di μ
4611		4614 Formáneck
4442		4443 „
4342		4341 „ 4340 Krüss
4329		4340—4325 Forsling
4295	4288	4290 Dufet (Kristall)
4281		sehr unsicher, sonst nur noch Demarçay 430
4272,5	4270	4273 Forsling
4182		4187—4171 Auer, 4173 Formáneck, 418 Liveing
3801		3806—3800 Forsling
3559		} 356—352 Auer } nur sichtbar bei Konz. VI; 358—350 4 Bänder Liveing
3539		
3505		} 3495—346 Exner
3465		

Praseodymchlorid.

Konzentration I. (Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Starker	Absorptionsstreifen mit verwasch. Rändern	6084	5699
„	„ mit unscharf. Rändern	4945	4308

Konzentration II. ($^1/_2$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ	
		von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, verwaschen	6029	5742
	nach Violett noch bis		5723
„	Absorptionsstreifen, verwaschen	4910	4327

Konzentration III. ($^1/_4$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ	
		von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, mit etwas schärferen, aber noch verwaschenen Rändern . .	5999	5943
„	Absorptionsstreifen	5867	5860
starke	Absorption, verwaschene Ränder . . .	4887	4350
sehr schwaches	Absorptionsband darin	4870	4786

Konzentration IV. ($^1/_8$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ	
		von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf . . .	5986	5933
„	„ „ „ . . .	5886	5825
„	„ ziemlich unscharf nach Rot, scharf nach Violett	4851	4792
„	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf nach Violett, verwaschen nach Rot	4738	4586
„	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf nach Violett, scharf nach Rot	4521	4369

Konzentration V. ($^1/_{16}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ	
		von	bis
Starker	Absorptionsstreifen	5973	5952
„	„	5911	5854
„	„ nach Rot schärfer . .	4836	4826
„	„	4822	4802
„	„ verwaschene Ränder .	4721	4625
„	„ nach Violett ziemlich scharf, nach Rot scharf	4500	4381

Konzentration VI. ($^1/_{32}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, nach Rot zieml. scharf, nach Violett verlaufend ungefähr bis .	5968	5960 5900
schwacher	Absorptionsstreifen, verwaschen	5901	5863
starker	„ ziemlich scharf . . .	4820	4806
„	„ verwaschen	4706	4663
„	„ „	4478	4396

Konzentration VII. ($^1/_{64}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, scharf	5968	5960
sehr schwacher	„ verwaschen	5995	5968 unsicher
starker	„	4818	4808
„	„	4698	4678
„	„	4496	4405

Konzentration VIII. ($^1/_{128}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf . . .	4819	4813
schwacher	„ verwaschen	4695	4681
„	„ sehr verwaschen . .	4457	4428

Konzentration IX. ($^1/_{256}$-Normallösung.)

Intensität	Beschreibung der Absorption	Wellenlängen in λ von	bis
Starker	Absorptionsstreifen, ziemlich scharf . . .	4818	4810
schwacher	„ sehr verwaschen . .	4699	4682
„	„ „ „ . . .	4453	4432

Konzentration X ($^1/_{512}$-Normallösung)

zeigte noch dieselben Banden wie Konzentration IX, jedoch äußerst schwach und verwaschen.

Absorptionsmaxima des Praseodymchlorids.

Eigene Messung	Bemerkungen
5964	Schottländer 5967, Forsling 5965
5882	„ 5900, „ 5915—5850
4830	Forsling 4832—4822 (nur sichtbar bei Konzentration V)
4813	„ 4813, Schottländer 4811
4688	„ 4689, „ 4689
4442	Schottländer 4439
Außerdem:	
3539	Forsling 3540—3532
3469	Exner 346

Ehe ich nun zur Besprechung des Spektrums jedes der beiden Elemente übergehe, muß ich noch einige allgemeine Ergänzungen zu den Messungen geben: So ist zu bemerken, daß die Beobachtungen oberhalb λ 6700 infolge der dort schon beginnenden schwachen Empfindlichkeit der photographischen Films sehr unsicher sind. Über die eben noch andeutungsweise konstatierte Bande 6796 des *Nd* hinaus war bei der Unempfindlichkeit der Films überhaupt nichts mehr zu konstatieren, wenn auch bei sehr überexponierten Films bei den letzten Konzentrationen eine Lichteinwirkung bis etwa λ 6850 noch eben zu bemerken war. Nach dem violetten Ende zu zeigte die Normallösung von λ 3980 ab, aber schon beginnend bei λ 4025, eine vollständige Absorption, die auch bei der Konzentration II sich noch von λ 3650 ab bemerkbar machte. Diese Absorption wurde wohl hervorgerufen durch den Säureüberschuß, der infolge der Auflösung der Substanz in Säure bei diesen ersten und höchsten Konzentrationen noch vorhanden war. Bei den niederen Konzentrationen war dann der Verlauf dieser kontinuierlichen Absorption ein ganz allmählicher bis herunter zu λ 3000.

Um nun ein vollständig übersichtliches Bild des durch die Messungen gegebenen Verlaufs der einzelnen Banden zu haben, wurden die Messungen, wie es auch Forsling getan hat, in Hartley's Manier aufgetragen. Als Abszissen wurden die Wellenlängen genommen, als Ordinaten jedoch, abweichend von Hartley, nicht die Konzentration direkt, sondern der Logarithmus derselben aufgetragen. Geht man nämlich in Hartleys Manier von den großen Ordinaten der Normallösung aus, so kommt man zu einem Bilde der Kurven, in dem die Ordinaten der kleineren Konzentrationen

außerordentlich zusammengedrückt sind, so daß der wichtigste Teil der Kurven, der Verlauf der einzelnen aufgelösten Banden, verzerrt wiedergegeben wird. Demselben Nachteil würde man für die höheren Konzentrationen begegnen, wenn man von einer bestimmten Einheit der Ordinate für die kleinste Konzentration ausgeht: das Bild wird für die größeren Konzentrationen unverhältnismäßig weit auseinander gezogen werden. Die Logarithmen geben das richtige Mittelmaß für die Ordinaten der Konzentration. Das Verfahren wurde in allerneuester Zeit auch von Baly und Desch[1]) angewandt.

Neodym.

Der Aufzählung der von mir gemessenen Maxima des Neodyms habe ich zum Vergleiche die Messungen von Schottländer[2]) gegenübergestellt, die nach Kaysers[3]) Ansicht „bisher als die zuverlässigsten in spektroskopischer Hinsicht erscheinen". Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine gute.

Ich habe jedoch in dem von mir untersuchten Präparat von Muthmann eine Reihe Banden mehr gemessen als Schottländer in dem seinigen. Für diese Banden habe ich die Messungen anderer Autoren gebracht. Wie schon erwähnt, war das Band 6796 nur bei der Konzentration IX eben noch als Andeutung zu sehen.

Der Wert 6796 stimmt mit Schottländer, der diese Bande bei 6775 gemessen hat, nicht gut überein, aber er liegt zwischen den beiden nächstbesten Messungen von Formáneck[4]) bei 6794 und von Forsling[5]) bei 6798, so daß er doch wohl stimmen dürfte. Bei λ 6708 war bei der Konzentration II vielleicht eine Andeutung des von Schottländer bei 6710 und von Forsling bei 6720 beobachteten, sehr schwachen Bandes zu ahnen. Das Band 5145 wurde nur noch von Krüss[6]) bei λ 5146 gemessen und von ihm zu den allgemeinen (schwachen) Streifen seines Di gerechnet. Es dürfte demnach dieses Band doch dem Nd zuzurechnen sein.

Die vielumstrittene Bande 4690 habe auch ich, wie früher De-

1) E. C. C. Baly and C. H. Desch, Trans. Chem. Soc. **85.** 1029—1041. 1905.

2) P. Schottländer, Ber. chem. Ges. **25.** 379—394. 569—599. 1892.

3) H. Kayser, Handbuch III. 437.

4) J. Formáneck, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger 1900. 101—104.

5) Forsling, Bihang **18.** l. c.

6) G. Krüss und L. Nilson, Ber. chem. Ges. **20.** l. c.

marçay (1887), Boudouard (1898), Urbain (1898) und Böhm (1900) im Nd gemessen und gefunden, daß sie nicht mit der im Pr bei λ 4688 gemessenen identisch ist. Während das Band 4688 des Pr einen nach beiden Seiten hin gleich unscharfen Rand zeigt, ist das Band des Nd nach Violett zu ziemlich scharf, nach Rot dagegen sehr verwaschen. Wie man aus den Kurven ersehen kann, haben die beiden Bänder bei Nd und Pr auch einen durchaus verschiedenen Verlauf. Es handelt sich wohl bloß um eine Koinzidenz verschiedener Streifen bei den beiden Elementen. Ähnliche Verhältnisse liegen wohl bei dem Bande 4442, das bei beiden Elementen gemessen wurde, vor. Das Band 4329, das Schottländer nicht gesehen hat, ist wohl bei Forsling unter 4340—4325 zu finden, Formáneck mißt es bei 4341. Das Band 4281, das äußerst schwach und nur unsicher zu messen ist, ist nur noch bei Demarçay[1]) zuerst unter 4294 als sehr schwaches Band aufgeführt, später findet er es bei 4281. Das Band 4182, das Schottländer auch nicht aufführt, hat Formáneck unter 4173, sowie außer Auer[2]) 4187—4171 noch verschiedene andere Autoren. Weiter reichen Schottländers Messungen nicht. Zum weiteren Vergleich im ultravioletten Teil ist man von jetzt ab auf Exner angewiesen. Nur das Band 3801 führt Forsling noch auf. Die folgenden 4 Bänder, von denen das erste sehr schnell verschwindet, sind nur noch bei Liveing[3]) von 358—340 angegeben. Die von Exner[4]) unter 356—352 und 3495 bis 346 angegebenen zwei Bänder umfassen wohl je zwei der von mir gemessenen.

Da andere Bänder, vor allem solche, die bestimmt mit Absorptionsstreifen anderer Elemente zu identifizieren wären, nicht gefunden wurden, so kann man wohl nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über die seltenen Erden behaupten, daß das von Muthmann hergestellte Präparat Nd jedenfalls frei ist von den Elementen, die ein Absorptionsspektrum liefern.

Praseodym.

Bei diesem Element kann man das vom Neodympräparat in bezug auf seine Reinheit Gesagte nicht wiederholen. Vielmehr sind

1) Desmarçay, Compt. rend. **126.** 1039—1041. 1898.

2) C. Auer v. Welsbach, Wiener Sitz.-Ber. **112.** IIa. 1037—1055. 1903.

3) G. D. Liveing, Cambridge Proc. **10.** I. 213—214; Camb. Phil. Trans. **18.** 298. 1899.

4) F. M. Exner, Wiener Sitz.-Ber. **108.** IIa. 1252. 1899.

in den ersten vier Konzentrationen des Pr noch verschiedene Bänder des Nd enthalten gewesen. Das Band 5223 Nd war in Andeutung sogar noch auf Film V zu sehen. Von anderen Banden waren noch die Banden 5782, 5750, 5716, (5223), 5205, 5213, 5088 und 4273 zu sehen.[1])

Über die Zugehörigkeit der Bänder 3539 und 3469 zu Nd oder Pr ist kaum zu entscheiden. Man kann vielleicht annehmen, daß sie dem Pr zuzuordnen sind, da auch von Forsling zwei entsprechende Bänder bei 3540—3532 und von Exner bei 346 gemessen worden sind.

Das Band 4830, das ich im Nd-Spektrum nicht gefunden habe, ist von Forsling bei 4832—4822 als Pr bezeichnet; bei Krüss ist es unter 4820 angegeben. Es ist von Kayser in seiner Tabelle aller Absorptionsbanden der seltenen Erden für Nd unter 482 aufgeführt. Ich glaube jedoch, daß es nur dem Pr zuzuschreiben ist. Zu den übrigen von mir gemessenen Absorptionsmaxima von Pr habe ich wieder die Messungen Schottländers sowie Forslings beigefügt.

Wie schon früher erwähnt, habe ich die vorliegende Arbeit auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank für die liebenswürdige Unterstützung und das stets bezeugte Wohlwollen auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. Konen, jetzt an der Universität Münster, der mich mit Rat und Tat freundlichst unterstützte, bin ich zu vielem Dank verpflichtet.

1) Zu gleicher Zeit mit dieser Messung der Absorptionsspektra von Neodym und Praseodym wurde auch im hiesigen Institut von Herrn Bertram eine Messung des Emissionsspektrums derselben Präparate veranstaltet. Bertram fand nun in seinem Praseodymspektrum (Die Bogenspektra von Neodym und Praseodym. Inaug.-Diss. Bonn 1905.) nur „vielleicht noch allerdings äußerst geringe Spuren von Nd" vor, so daß man hier die interessante Tatsache zu konstatieren hätte, daß in unserem Falle bei den seltenen Erden die Absorptionsspektralanalyse der Emissionsspektralanalyse überlegen sei, ähnlich, wie dies von Thalèn und Nilson bezüglich der Wage gegenüber der Spektralanalyse behauptet worden ist. — (cfr. Böhm, Die Darstellung der seltenen Erden. II. 294.)

(Eingegangen am 10. Dezember 1905.

Zur Strahlung der Sterne.

Von Ejnar Hertzsprung.

In den „Annals of the Astronomical Observatory of Harvard College" Vol. XXVIII (Cambridge 1897—1901) geben Antonia C. Maury und Annie J. Cannon eine detaillierte Übersicht von Spektren der bezw. nördlich und südlich sichtbaren hellern Sterne.

Die beiden ersten Säulen der untenstehenden Tab. 1 geben eine gekürzte Übersicht der von den genannten Autoren benutzte Bezeichnung der Spektralklassen. In den zwei letzten Säulen sind charakteristische Sterne nebst ihren Spektren angegeben. Für die nähere Beschreibung der benutzten spektralen Kennzeichen muß auf die Originalarbeiten hingewiesen werden. Hier mögen nur einige Worte über die drei Unterabteilungen *b*, *a* und *c* Platz finden. Die *b*-Sterne haben breitere Linien als die der „division" *a*. Die relativen Intensitäten der Linien scheinen aber die gleichen für *a*- und *b*-Sterne zu sein „so that there appears to be no decided difference in the constitution of the stars belonging respectively to these two divisions".[1]) Als wichtigste Merkmale der Unterabteilung *c* können erwähnt werden erstens, daß die Linien ungewöhnlich eng und scharf sind, zweitens, daß zwischen den „metallischen" Linien solche vorkommen, die mit keinen Sonnenlinien identifiziert sind, und die relativen Intensitäten der übrigen entsprechen nicht den im Sonnenspektrum beobachteten. „In general, Division *c* is distinguished by the strongly defined character of its lines, and it seems that stars of this division must differ more decidedly in constitution from those of Division *a* than is the case with those of Division *b*". Antonia C. Maury vermutet, daß die *a*- und *b*-Sterne einerseits und die *c*-Sterne andererseits kollateralen Serien der Entwicklung angehören. Es ist damit gemeint, daß nicht alle Sterne dieselbe spektrale Entwicklung haben. Welche Gründe (Unterschiede an Masse und Zusammensetzung, oder andere) eine solche Teilung bedingen, bleibt dabei dahingestellt.

Es entsteht die Frage, wie groß die systematischen Unterschiede der auf gleichen Abstand reduzierten Helligkeiten von Sternen der verschiedenen Gruppen sein werden. Für diesen Zweck habe ich die Eigenbewegungen der Sterne in der folgenden einfachen Weise benutzt:

1) Der spektroskopische Doppelstern β Aurigae z. B. gehört je nach der Stellung der Komponenten der *a*- oder *b*-Division an. l. c. Remark 56.

Für jede Gruppe wurde der Wert ermittelt, über und unter welchem je eine Hälfte der auf die Sterngröße o reduzierten Eigenbewegungen im Bogen des Großzirkels lag. Diese Werte sind in Säule V der Tab. 1 angeführt. Unter VI finden sich die entsprechenden Sterngrößen auf eine Eigenbewegung von 1″ in 100 Jahren reduziert. (Auf 1″ jährliche Eigenbewegung gebracht, würden die Sterne um 10 Größenklassen heller erscheinen.) In Säule VIII sind die mittleren reduzierten Sterngrößen für etwas umfangreichere Klassen angegeben und in den beiden folgenden Säulen die Werte, über und unter welchen je 15 Prozent der Gesamtzahl liegt. Sie repräsentieren demnach mittlere Abweichungen von dem Mittelwerte. Endlich sind die mittleren Fehler der Mittelwerte in Säule XI angeführt.

Tab. 1 enthält nur Sterne der Unterabteilungen *a* und *b*, für welche ich die Eigenbewegungen nach den neuesten Bestimmungen (Newcombsche Präcessionskonstanten) der Fundamentalsterne gefunden habe. Außerdem sind alle Sterne weggelassen, die als variabel erkannt wurden oder deren Spektrum als „peculiar“ bezeichnet war. Die Gesamtzahlen der in Antonia C. Maurys Verzeichnis enthaltenen *a*- und *b*-Sterne[1]) sind in Säule III angegeben und unter IV die hieraus nach der oben erwähnten Ausscheidung zurückbleibende Anzahl.[2]) Ich habe auch versucht, alle Sterne bis zur fünften Größenklasse zusammenzustellen, für welche sowohl Spektralklasse (nach den beiden genannten Autoren oder dem Draper-Catalogue) als Eigenbewegung aufgefunden werden konnte und komme dadurch im Hauptzuge zu demselben Ergebnis, wie aus Tab. 1 ersichtlich. Trotz der geringen Zahl (308) der in Tab. 1 berücksichtigten Sterne, halte ich das dadurch gegebene Bild für zuverlässiger, als das aus einer größeren Anzahl viel unsicherer klassifizierten Spektren (*H*-Klasse!) in Verbindung mit zu großen Werten für die kleinen Eigenbewegungen (Orionsterne) abgeleitete. —

Die für etwa 60 Sterne gefundenen Radialgeschwindigkeiten verteilen sich annähernd typisch und zwar mit einer mittleren Abweichung von o, die etwa $\pm$ 20 km pro Sekunde beträgt. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Projektionen der absoluten Eigenbewegungen auf einer willkürlichen Richtung sich auch typisch verteilen. Wir haben aber oben die Projektionen der scheinbaren Eigenbewegungen auf einer Fläche (senkrecht zur

1) Im ganzen 576, wovon je 4 den Gruppen XIX' und XX angehören, welche in Tab. 1 keine Aufnahme gefunden haben, da alle 8 Sterne variabel sind.

2) Die beiden Korrektionen betreffend ζ Cephei und ν Hydrae (l. c. S. 128) sind berücksichtigt.

Tabelle I.

Spektralklasse nach A.J.C.	Spektralklasse nach A.C.M.	Anzahl in A.C.M.	Anzahl berücksichtigt	Mittlere jährliche Eigenbewegung für $m_H = 0$	Mittlere Sterngröße, reduziert auf die jährl. Eigenbewegung ″·01	Anzahl		Mittlere Abweichung vom Mittel		Mittlerer Fehler des Mittels	Sternfarbe: Anzahl	m_D für $m_H = 4·5$	$\frac{\Delta m_H}{\Delta m_D}$	Charakteristischer Stern: Name	Spektrum
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Oe5B	I	7	3	″·067	(4·13)						4	(4·66)		*S* Monocerotis	I*b*
B	II	14	11	·059	3·84						9	4·73	1·36	*ε* Orionis	II*a*
bis	III	17	11	·069	4·20	38	4·37	−3·02	+2·08	±·41	13	4·65	1·35	*α* **Virginis**	III*b*
B3A	IV	30	9	·069	4·19						26	4·58	1·35	*γ* Orionis	IV*a*
	IV'	20	7	·127	5·51						18	4·59	1·17	π_4 Orionis	IV'*a*
B5A	V	22	9	·199	6·49						19	4·55	1·32	*ι* Orionis	V*b*
bis	VI	22	10	·411	8·07	21	7·25	−1·40	+1·22	±·29	19	4·58	1·30	*α* **Leonis**	VI*b*
B9A	VI'	3	2	·520	(8·58)						3	(4·49)		*η* Aquarii	VI'*b*
A	VII	43	21	·386	7·93	47	8·05	−1·38	+1·48	±·21	38	4·56	1·27	*α* **Canis maj.**	VII*a*
	VIII	49	26	·439	8·21						43	4·65	1·34	*α* Geminorum	VIII*a*
AF	IX	29	16	·547	8·69						26	4·73	1·22	*δ* Ursae maj.	IX*b*
und	X	19	9	·646	9·05						15	4·82	1·36	*α* **Aquilae**	X*b*
F	XI	13	7	·721	9·29	34	9·06	−2·03	+1·77	±·33	13	4·86	1·21	*δ* Aquilae	XI*a*, *b*
	XI'	3	2	·568	(8·77)						3	(4·80)		*ζ* Leonis	XI'*ab*
FG	XII	30	18	1·197	10·39	30	11·23	−2·25	+2·06	±·40	24	5·03	1·36	*α* **Canis min.**	XII*a*
	XIII	21	12	3·251	12·56						21	5·02	1·41	χ_1 Orionis	XIII*a*
G	XIII'	1	1	2·466	(11·96)						1	(5·16)		*ϑ* Persei	XIII'*a*
und	XIV	19	11	·481	8·41	24	7·93	−2·46	+4·01	±·31	16	5·23	1·34	*α* **Aurigae, Sonne**	XIV*a*
GK	XIV'	21	12	·321	7·53						20	5·29	1·53	*κ* Geminorum	XIV'*a*
	XV_1	25	21	1·081	10·17						24	5·39	1·46	*α* **Bootis**	XV_1a
K	XV	49	21	·745	9·36	74	9·38	−2·06	+1·68	±·22	42	5·44	1·49		
	XV_2	38	32	·658	9·09						36	5·46	1·58	*α* Cassiopeiae	XV_2a
KM	XV'	6	5	·908	4·79	21	7·77	−3·07	+2·01	±·56	6	(5·75)		*β* Cancri	XV'*a*
	XVI	23	16	·449	8·26						22	5·68	1·75	*α* **Tauri**	XVI*a*
M_a	XVII	18	9	·378	7·89						15	5·81	1·41	*β* Andromedae	XVII*a*
	XVIII	20	6	·479	8·40	15	8·28	−1·12	+1·15	±·30	16	5·84	1·45	*α* **Orionis**	XVIII*a*
	XIX	6	1	·891	(9·75)						5	5·81		*ϱ* Persei	XIX*a*

Sehrichtung) in Rechnung gezogen, und wir können fragen, welche mittlere Abweichung in den auf gleiche scheinbare Eigenbewegung reduzierten Sterngrößen allein aus diesem Umstande folgen würde (entsprechend der Annahme, daß alle Sterne dieselbe absolute Lichtstärke hätten). Man findet etwa + 1·12 und − 1·57 Sterngrößen. Beim Vergleiche dieser Werte mit den in den Säulen IX und X, Tab. 1 angeführten, scheint es, daß namentlich die Sterne, welche in der *A*-Klasse zusammengestellt worden sind, nicht allzusehr untereinander an absoluter Leuchtkraft verschieden sein werden. Nach diesem Befunde in Verbindung mit dem Umstande, daß die Angehörigkeit eines Spektrums zur *A*-Klasse besonders leicht zu erkennen ist, habe ich für 100 *A*-Sterne der Größe 4·62 bis 5·00 allein die Eigenbewegungen in Deklination zusammengestellt. Ordnet man diese ihrer Größe nach, so liegt der Wert −″·008 jährl. in der Mitte und je 15% der Gesamtzahl über +″·0325 und unter −″·0575. Hieraus berechnet sich die mittlere Abweichung zu ±″·0448 jährl., was also eine Geschwindigkeit von ± 20 km pro Sekunde oder 4 Erdbahnradien pro Jahr entsprechen würde. Hiernach findet man für die 100 *A*-Sterne der durchschnittlichen Größe 4·84 die mittlere Parallaxe zu ″·0112. In Tab. 1 wurden die Sterngrößen auf eine mittlere jährliche Eigenbewegung im Bogen des Großzirkels von ″·01 reduziert, entsprechend einer Parallaxe von etwa ″·002. Für die betrachteten 100 *A*-Sterne berechnet sich bei dieser Parallaxe die mittlere Sterngröße zu 8·6 in leidlicher Übereinstimmung mit dem Werte 8·05 aus Tab. 1. — Die Eigenbewegungen in Rektaszension lassen sich nach Multiplikation mit dem Kosinus der Deklination in derselben Weise behandeln.[1])

1) Diese Methode läßt sich verbessern und mit der, welche Kapteyn (Astr. Nachr. Nr. 3487, Bd. **146**. 7. 1898) benutzt hat, kombinieren. Das Prinzip von Kapteyn, die Abspiegelung der Eigenbewegung der Sonne zu bestimmen, ist frei von verschiedenen der oben gemachten Voraussetzungen zweifelhafter Berechtigung und muß bei einer genaueren Behandlung des Problems befolgt werden.

Wird die scheinbare Eigenbewegung eines Sternes der Größe *m* in zwei Komponenten aufgelöst, wovon die eine r_a in der Richtung nach dem Apex der Sonne (R. A. 18h 32m, Decl. + 20°, Campbell) geht, die andere r_b senkrecht darauf, so kann man die beiden auf die Sterngröße 0 reduzierten Komponenten in der folgenden Form schreiben:

$$r_a\, 10^{m/5} = s \sin v \pm \sqrt{\lambda_2}$$
$$r_b\, 10^{m/5} = 0 \pm \sqrt{\lambda_2}.$$

v ist der Winkel zwischen Stern und Apex der Sonne und s_0 die Eigenbewegung der Sonne aus dem Abstande betrachtet, in welchem der Stern von der Größe 0 erscheinen würde. Das Geschwindigkeitsquadrat (± 20 km/sek.)^2 in Winkelmaß auf denselben Abstand reduziert, geht in das Quadrat λ_2 der mittleren Abweichung additiv ein.

Ferner habe ich in Säule XIII, Tab. 1 Werte angeführt, die als eine Art Farbenäquivalente[1]) der Sterne gelten können und die in der folgenden Weise aus den visuellen Sterngrößen nach der revidierten Harvard-Photometrie (H.P.) und den photographischen (dem G-Lichte der Wellenlänge $\cdot 432\ \mu$ entsprechenden) Sterngrößen nach dem Draper-Catalogue (D.C.)[2]) abgeleitet wurden. Innerhalb jeder Gruppe wurden für die in der Säule XII angegebene Zahl von Sternen die beiden genannten Sterngrößen m_H und m_D zusammengestellt, und in der annähernd richtigen Voraussetzung, daß zwischen ihnen eine lineare Abhangigkeit stattfindet, nach kl. Q. der Wert von m_D berechnet, welcher $m_H = 4{\cdot}5$[3]) entspricht.[4]) Weiter finden sich in Säule XIV die für jede Gruppe berechneten Werte $\Delta m_H : \Delta m_D$. Sie sollten eigentlich konstant 1 sein. Daß sie von weiß durch gelb bis rot ansteigen, mag von dem Purkinje-Phänomen herrühren. Daß sie alle beträchtlich über 1 liegen, könnte mit dem Umstande in Zusammenhang stehen, daß die Normal-Intensitätsskala, welche zur Bestimmung der D.C.-Sterngrößen durch Vergleiche der spektralen Schwärzungen in der Nähe der G-Linie ($\lambda = \cdot 432\ \mu$) verwendet wurde, nicht in reinem G-Lichte, sondern mittels der Carcellampe hergestellt wurde, wobei eine eventuelle Verschiedenheit der Gradation der benutzten photographischen Schicht den beiden Lichtarten gegenüber — das Purkinje-Phänomen der Platte — sich geltend machen muß.[5])

Das in Säule XIII erkennbare Minimum in der Nähe der A-Gruppe scheint reell zu sein. Dementsprechend würden die Orionsterne etwas gelblicher als die A-Sterne sein. —

In Tab. 2 sind alle die in Antonia C. Maurys Katalog enthaltenen c- und ac-Sterne aufgezeichnet. Die Bezeichnung ac soll heißen, daß der Stern die c-Eigenschaften weniger ausgeprägt besitzt und sich der Unterabteilung a nähert.

Nur die Eigenbewegungen sind angeführt, welche Fundamental-

1) Die Farbenzahlen von Osthoff (Astr. Nachr. Nr. 3657. **153.** 141. 1900) habe ich mit den für diese Zwecke nötigen Korrektionen für Zenitdistanz der Sterne noch nicht versehen können.

2) Annales of the Astron. Observatory of Harvard College, Vol. **XXVI** u. **XXVII.**

3) Diese Sterngröße ist ungefähr die mittlere für die in Tab. 1, Säulen XII - - XIV, in Betracht gezogenen Sterne.

4) Die mittlere Abweichung des für den einzelnen Stern gefundenen Farbenäquivalents vom Mittel beträgt in den A- und K-Gruppen bezw. etwa $\pm \cdot 15$ und $\pm \cdot 20$ Sterngrößen. Dividiert man diese Zahlen mit der Quadratwurzel der in Säule XII gegebenen Anzahlen, so bekommt man die mittleren Fehler der „Farben" in Säule XIII.

5) Vergl. Abney, Proc. Roy. Soc. **68.** 300. 1901, referiert in dieser Ztschr. **II.** 419. 1905.

Tabelle 2.

Stern	Spektrum	m_H	m_D	Farbenzahl m_D für $m_H = 4·5$	Jährliche Eigenbewegung für $m_H = 0$ gefunden		normal für *a*- und *b*-Sterne
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
					"	"	"
χ_2 Orionis	III*c*	4·71	5·01	4·85			·07
η Canis maj.	V*c*	2·43	3·54	5·04			·20
o_2 Canis maj.	V*c*	3·12	3·50	4·63	·008	·03	·20
67 Ophiuchi	V*c*	3·92	4·21	4·65	·013	·08	·20
β Orionis	VI*c*	·34			·003	·00	·41
μ Sagittarii	VI*c*	4·01	4·23	4·61	·004	·03	·41
Camelop. 2H.	VI'*c*	4·42	4·92	4·98	·007	·05	·52
Camelop.[1])	VI'*c*	4·76	5·34	5·16	?		·52
4 Lacertae	VI'*c*	4·64	4·80	4·69			·52
15 Sagittarii	VI'*c*	5·33	5·35	4·72			·52
η Leonis	VII*c*	3·58	3·90	4·60	·007	·03	·39
α Cygni	VIII*c*	1·33			·004	·01	·44
ε Aurigae	XII*c*	(3·18)	4·10	4·95	·015	·07	1·20
35 Cygni	XII'*c*	5·17	6·12	5·69			2·22
δ Canis maj.	XIII*c*	1·98	2·02	4·78	·010	·02	3·25
ϱ Cassiopeiae	XIII*c*	4·85	5·66	5·42	·007	·07	3·25
γ Cygni	XIII*c*	2·32	3·16	4·78	·005	·01	3·25
d Draconis	XIII*c*	4·95	5·54	5·22			3·25
					"	"	
o Andromedae	VII'*c*, V*b*	3·63	3·92	4·59	·028	·15	
β Lyrae	VII*c*, IV	(3·4)	3·87		·004	·02	
					"	"	"
r Navis	VIII'*ac*	4·10	4·98	5·26			·49
22 Andromedae	XI*ac*	5·04	5·50	5·22	·009	·09	·72
ν Herculis	XI*ac*	4·48	4·69	4·70			·72
α Leporis	XI'*ac*	2·69	3·41	5·34	·005	·02	·57
π Sagittarii	XI'*ac*	3·02	3·75	4·85	·036	·14	·57
υ Ursae maj.	XI'*ac*	3·89	4·56	5·00	·327	1·96	·57
ν Persei	XII*ac*	3·93	4·77	5·17	·010	·06	1·20
α Persei	XII'*ac*	1·90	(3·88)	(5·59)	·038	·09	2·22
41 Cygni	XII'*ac*	4·09	4·42	4·73			2·22
α Ursae min.	XIII*ac*	2·12	(4·40)	(5·89)	·043	·11	3·25
η Aquilae	XIV*ac*	(3·7)	4·95		·013	·07	·48
α Aquarii	XIV*ac*	3·19	4·35	5·25	·017	·07	·48
10 Camelop.	XIV*ac*	4·22	5·19	5·38	·012	·08	·48
e Navis	XIV*ac*	4·35	4·95	5·06			·48
δ Cephei	XIV*ac*	(3·7)	4·73		·014	·08	·48
T Monocerotis	XIV*ac*		6·15				·48
ζ Geminorum	XIV*ac*	(3·8)	4·90		·003	·02	·48

sternen angehören. Trotzdem zeigt sich bei den *c*-Sternen ein deutliches Ansteigen der auf gleiche Helligkeit reduzierten Eigenbewegung mit der Sterngröße, was vielleicht auf Unsicherheit in der Bestimmung der allerdings sehr kleinen Beträge deutet. Hierbei ist freilich die

1) R. A. 1900, $3^h\ 21·9^m$, Decl. 1900, $+ 50° 32'$.

Möglichkeit einer Extinktion des Lichtes[1]) der sehr entfernten *c*-Sterne im Weltraum in Betracht zu ziehen, wie auch die mittleren absoluten Geschwindigkeiten mit dem Abstande von uns wachsen könnten.[2])

Jedenfalls dürfen wir sagen, daß die jährliche Eigenbewegung eines auf die Sterngröße 0 reduzierten mittleren *c*-Sternes nur wenige Hundertstel einer Sekunde betragen wird. Bei dem relativ großen Fehler dieser kleinen Werte kann eine eventuelle Abhängigkeit von der Spektralklasse noch nicht erkannt werden. Die *c*-Sterne werden mit anderen Worten wenigstens ebenso hell wie die Orionsterne sein. In den beiden spektroskopischen Doppelsternen *o* Andromedae und β Lyrae scheinen die Helligkeiten der *c*-Sterne und die der Begleitsterne von dem Orion-Typus gleicher Größenordnung zu sein. Die nicht angeführten Eigenbewegungen sind nach dem Auwers-Bradleyschen Kataloge alle klein (ϵ Navis $''\!\!.5$ jährl. auf die Größe 0 red.) Für die in Annie J. Cannons Verzeichnis enthaltenen Sterne, welche enge scharfe Linien haben, konnte ich auch nur kleine Eigenbewegungen auffinden. Es bestätigt dieses Ergebnis die Annahme von Antonia C. Maury, daß die *c*-Sterne etwas für sich sind.[3])

Wenn die *c*- und *ac*-Sterne summarisch betrachtet werden, sieht man, daß mit wachsender Klassennummer der *c*-Charakter abnimmt und daß diese Sterne gerade da aufhören, wo die hellen *K*-Sterne anfangen.

Die Farbenäquivalenten (m_D für $m_H = 4{\cdot}5$) wurde für die einzelnen Sterne in der Voraussetzung berechnet, daß für alle Spektralklassen $m_H = 13{\cdot}5$ und $m_D = 11{\cdot}5$ einander entsprechen (vergl. die Zahlen in Tab. 1, Säulen XIII und XIV) und daß m_H und m_D linear voneinander abhängen.[4])

---

1) Wie viel Gewicht in dieser Beziehung darauf gelegt werden darf, daß für die lichtschwächeren und demnach entfernteren der *c*-Sterne durchgehend etwas höhere Farbenäquivalente gefunden werden, ist schwer zu sagen.

2) Die für 8 *c*- und *ac*-Sterne gefundenen Radialgeschwindigkeiten zeigen jedoch nur $\pm$ 10 km/sec.

3) Schon die starke Häufung der *c*- und *ac*-Sterne in und an der Milchstraße deutet auf große Entfernung derselben. Die Veränderlichen des δ Cephei-Typus, welche Antonia C. Maury untersucht hat, sind alle *ac*-Sterne und die übrigen veränderlichen Sterne der genannten Art liegen auch auffallend dicht in der Milchstraße in schroffem Gegensatze zu den bekannten Veränderlichen langer Periode, welche in erster Annäherung gleichmäßig über den ganzen Himmel verteilt sind.

4) Beispiel: χ_1 Orionis : $m_H = 4{\cdot}71$, $m_D = 5{\cdot}01$, woraus m_D für $m_H = 4{\cdot}5$ gleich $11{\cdot}5 - (13{\cdot}5 - 4{\cdot}5)(11{\cdot}5 - 5{\cdot}01)/(13{\cdot}5 - 4{\cdot}71) = 4{\cdot}85$. Oft genügt es, den Wert $m_D - {}^5/_7\, m_H + 3{\cdot}21$ zu berechnen.

Tabelle 3a.

Spektrum		Stern	Größe	Parallaxe, abs.	Parallaxe, reduziert auf die Größe 0	Beobachter[1])	Jährl. Eigenbewegung	Jährl. Eigenbewegung, red. auf die Größe 0
			m	″	″		″	″
B bis B3A	II*P*	γ Cassiopeiae	2·25	·026	·073	P	·03	·08
	III*b*	α Virginis	1·21	−·011	**−·019**	G	·05	·09
	[III*a*]	β Centauri	·86	·054	**·081**	G	·04	·06
	[III*a*]	α Crucis	1·05	·058	**·094**	G	·06	·10
	[III*a*]	β Crucis	1·50	·008	**·016**	G, Fin.	·06	·12
	IV*b*	η Ursae maj.	1·91	−·038	−·092	P	·12	·28
B5A bis B9A	IV*b*	α Eridani	·60	·051	**·067**	G	·09	·12
	[V*b*]	α Gruis	2·16	·023	·062	G	·21	·56
	VI*b*	α Leonis	1·34	·032	**·059**	E	·24	·45
	VI*a*	β Tauri	1·78	·071	·161	P	·18	·41
	VI*a*	β Persei	(2·1)	·068	·179	P	·01	·02
A	VII*a*	α Canis maj.	−1·58	·38	**·184**	G, E	1·32	·64
	VII*a*	α Lyrae	·14	·09	**·096**	E	·35	·37
	VIII*a*	α Geminorum	1·58	·05	**·104**	C	·19	·39
	VIII*P*	ε Ursae maj.	1·68	·089	·193	P	·11	·25
	VIII*a*	γ Geminorum	1·93	−·015	−·036	P	·07	·16
	VIII*a*	β Aurigae	2·07	·05	·130	P, F	·05	·12
	VIII*P*	α Andromedae	2·15	·066	·178	P	·21	·57
	VIII*ab*	α Corneae	2·31	−·029	−·084	P	·16	·46
	VIII*a*	β Ursae maj.	2·44	·096	·295	P	·09	·27
	VIII*b*	γ Ursae maj.	2·54	·103	·332	P	·09	·30
	VIII*b*	α Pegasi	2·57	·089	·290	P	·07	·24
AF und F	IX*b*	β Leonis	2·23	·037	·103	P	·51	1·42
	IX*ab*	α Piscis austr.	1·29	·138	**·250**	G	·36	·65
	X*b*	α Aquilae	·89	·24	**·361**	E	·66	·99
	X*b*	α Cephei	2·60	·066	·219	P	·16	·52
	[XI*a,b*]	α Carinae	− ·86	·008	**·005**	G	·02	·01
	XI*ab*	γ Virginis	2·91	·051	·195	B	·56	2·10
FG	XII*a*	α Canis min.	·48	·342	**·427**	E	1·24	1·55
	XII*ab*	β Cassiopeiae	2·42	·15	·457	P u. a.	·56	1·69
G und GK	XIV*a*	Sonne	−26·9		**·86**			
	[XIV*a*]	α Centauri	·06	·76	**·782**	G u. a.	3·66	3·77
	XIV*a*	α Aurigae	·21	·087	**·096**	E	·44	·48
	[XIV*a*]	β Hydri	2·90	·142	·540	G	2·24	8·51
	XIV*a*	ζ Herculis	3·00	·14	·557	L	·60	2·39
K	XV_1a	α Bootis	·24	·034	**·038**	E	2·29	2·55
	XV_1a	β Geminorum	1·21	·064	**·112**	E	·62	1·08
	XV_1a	α Ursae maj.	1·95	·06	·147	P u. a.	·14	·35
	XV_1a	γ Leonis	2·30	·020	·058	B	·33	·97
	XV_1a	ε Cygni	2·64	·05	·169	P, F	·49	1·64
	XV_2a	α Arietis	2·23	·09	·251	P, F	·24	·66
	XV_2a	α Cassiopeiae	2·47	·044	·137	P	·06	·18
	XV_2a	ε Pegasi	2·54	·091	·293	P	·03	·09

1) B = Belopolsky, C = Curtiss, E = Elkin, Fin. = Finlay, F = Flint, G = Gill, L = Lewis, P = Pritchard, u. a. = und andere.

(**Tabelle 3a.** Fortsetzung.)

Spektrum		Stern	Größe	Parallaxe, abs.	Parallaxe, reduziert auf die Größe 0	Beobachter	Jährl. Eigenbewegung	Jährl. Eigenbewegung, red. auf die Größe 0
			m	"	"		"	"
KM	XVI*a*	*α* Tauri	1·06	·117	**·191**	E	·20	·33
	XVI*a*	*β* Ursae min.	2·24	·05	·140	P u. a.	·03	·09
	XVI*a*	*γ* Draconis	2·42	·06	·183	P u. a.	·02	·07
M_a	XVII*a*	*α* Scorpii	1·22	·029	**·051**	Fin.	·03	·05
	XVII*a*	*β* Andromedae	2·37	·082	·244	P	·22	·65
	XVIII*a*	*α* Orionis	(1·)	·032	**·051**	E	·03	·05
	VI*c*	*β* Orionis	·34	·008	**·009**	G	·00	·00
	VIII*c*	*α* Cygni	1·33	−·004	**−·007**	E	·00	·01
	XII'*ac*	*α* Persei	1·90	·095	·228	P	·04	·09
	XIII*c*	*γ* Cygni	2·32	·112	·327	P	·00	·01
	XIII*ac*	*α* Ursae min.	2·12	·08	·212	P u. a.	·04	·11

Tabelle 3b.

Spektralklassen	Zahl der Sterne	Auf $m_H = 0$ reduzierte mittlere Parallaxe	Auf $m_H = 0$ reduzierte mittlere jährl. Eigenbeweg. nach Tab. 1, Säule VI ber.	Verhältnis IV : III
I	II	III	IV	V
		"	"	
B - - B3A	6	·0255	·075	2·9
B5A - - B9A	5	·106	·282	2·7
A	10	·153	·407	2·7
AF, F	6	·189	·649	3·4
FG	2	·442	1·762	4·0
G, GK	5	·567	·385	·7
K	8	·151	·752	5·0
KM	3	·171	·358	2·1
M_a	3	·115	·453	3·9

In Tab. 3a findet sich eine Zusammenstellung von gemessenen Parallaxen[1]) für Sterne, die heller als $m_H = 3·005$ sind. Die *c*-Sterne sind für sich aufgeführt, während alle übrigen in der ersten Abteilung der Tabelle enthalten sind. Unter den Sternen, die dunkler als $m_H = 3$ erscheinen, finden sich viele, die nur wegen ihrer großen Eigenbewegung zur Parallaxenmessung herangezogen worden sind, und die deshalb einen systematischen

1) Zu den Parallaxen, welche durch Differentialmessungen bestimmt wurden, habe ich nach Kapteyn (Publ. of the Astron. Laboratory at Groningen, Nr. 8, 1901) konstant ·008" für die Parallaxe der Vergleichssterne addiert.

Tabelle 4.

Stern	Spektrum		Kombinierte Sterngröße		„Farbe" m_D für $m_H = 4.5$	Jährl. Eigenbewegung für $m_H = 0$		
	Hauptstern	Begleiter	m_H	m_D		gefunden		normal
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
α Aurigae	XIV	VII?	·21			″·437	″·48	″·48
γ Andromedae	XV_2a	VII?b	2·20	4·05	5·56	·072	·20	·66
β Cygni	XV	VI?	3·10	4·31	5·28	·008	·04	·74
o_1 Cygni	XV	VII?	3·95	5·16	5·52	·004	·03	·74
ζ Aurigae	XV_1a	V?	3·94	5·27	5·63	·028	·17	1·08
δ Sagittae	XVII'	VII	3·78	5·44	5·89	·014	·08	·43
γ Persei	XIV	IX?	3·08	4·01	5·03	·004	·02	·48
ϵ Bootis	XV_2a	X?	2·59	(3·88)	(5·21)	(·057)	(·19)	·66
β Capricorni	XIV	VIII	3·25	4·22	5·10	·034	·15	·48
ι Persei	XIV	XI?	4·06	4·93	5·24	·003	·02	·48
α Equulei	XIII	X?	4·14	4·64	4·90	·107	·72	3·25
α Scorpii	XVII'	XI?	1·22	3·62	5·72	·030	·05	·43
o Leonis	XII	X?	3·76	4·26	4·81	·144	·81	1·20
α Piscium	IX	VIII?	3·94	4·09	4·52	(·026)	(·16)	·55
γ Capricorni	XI'	VIIb?	3·80	4·31	4·83	·188	1·08	·57
ι Ursae maj.	XII	X?	4·74	5·01	4·83	(·114)	(1·01)	1·20

Einfluß auf das gesuchte Bild der Abhängigkeit zwischen Spektralklasse und red. Helligkeit ausüben könnten. Frei hiervon sind die für die 23 hellsten Sterne des ganzen Himmels gemessenen Parallaxen, und die betreffenden Werte sind fetter gedruckt. Schon beim Durchlaufen dieser wenig zahlreichen Reihe sieht man, daß die auf gleicher Helligkeit reduzierten Parallaxen ein Maximum in der Nähe der *G*-Klasse hat. Auffallend sind nur α Carinae und α Aurigae. Außer seiner unermeßbar kleinen Parallaxe finde ich keine Angabe, die dazu auffordern könnte, α Carinae zu den *c*-Sternen zu zählen. Seine Eigenbewegung ist sehr klein. α Aurigae ist ein spektroskopischer Doppelstern, dessen lichtschwächerer Komponent der blaueren *A*-Klasse angehört. Viele Doppelsterne von ähnlichem Aufbau haben eine bedeutend kleinere Eigenbewegung als gewöhnliche Sterne, welche zu derselben Spektralklasse wie der Hauptstern gezählt werden. Dies zeigt Tab. 4.[1]) α Centauri, wo der dunklere Stern der rötlichere ist, zeigt dieses Verhalten nicht.

Ist für einen Stern die Masse im Verhältnis zur Sonne M, die Parallaxe π und Sterngröße m, so kann man unter plausiblen Voraussetzungen die zur Einheit von Masse und Parallaxe reduzierte Sterngröße nach der Formel $m_r = m + 5 \log \pi + {}^5/_3 \log M$ berechnen.

1) Der Helligkeitsunterschied der beiden Komponenten beträgt gewöhnlich 2 - - 3 Sterngrößen.

Die hier vorkommende Größe $\pi^3 M$ läßt sich aber für visuelle Doppelsterne aus der Umlaufszeit P in Jahren und die anguläre halbe große Achse α in Bogensekunden aus $\pi^3 M = \alpha^3 / P^2$ ableiten, wo M die Gesamtmasse der beiden Komponenten ist. Wir können m. a. W. die „anguläre Masse" des Doppelsternes bestimmen.

In Tab. 5 sind die 53 Doppelsterne zusammengestellt, deren Bahnen von Aitken[1]) zu den relativ sicher gekannten gezählt werden. Die auf Einheit von Masse uud Parallaxe reduzierte Sterngröße wurde aus der Formel

$$m_r = m + 5 \log \alpha - {}^{10}/_3 \log P$$

berechnet.

Beispiel: 70 Ophiuchi. Die Umlaufszeit P beträgt 88·4 Jahre, die anguläre halbe große Achse $\alpha = 4{\cdot}55$ und die kombinierte Sterngröße der beiden Komponenten $m_H = 4{\cdot}07$. Man bekommt $m_r = 4{\cdot}07 + 5 \log 4{\cdot}55 - {}^{10}/_3 \log 88{\cdot}4 = + {\cdot}87$. (Bei der Annahme einer absoluten Parallaxe von $''{\cdot}17$ wird die Summe der beiden Massen gleich dem 2·45 fachen von derjenigen der Sonne). Es wird also der Doppelstern vorläufig als einer betrachtet.[2])

Wenn die Abkuhlung eines A-Sternes in ähnlicher Weise, wie die des schwarzen Korpers erfolgt, wäre zu erwarten, daß die m_r-Werte von Sternen, welche früher in dem Zustande A gewesen sind, annähernd als eine lineare Funktion von m_H und m_D dargestellt werden könnten.[3])

Die m_r-Werte der Säule V, Tab. 5 lassen sich mit einem mittleren Fehler von $\pm {\cdot}91$ Sterngrößen nach der Formel[4])

$$m_r \text{ ber.} = -1{\cdot}23 - 2{\cdot}23\,(m_H - 4{\cdot}99) + 3{\cdot}583\,(m_D - 5{\cdot}39)$$

1) Lick Observatory Bulletin Nr. 84. July 26. 1905.

2) Bei Doppelsternen weicht das Massenverhältnis der beiden Komponenten gewöhnlich weniger von 1 ab, als man nach ihrer m_H-Differenz erwarten könnte. Hiermit stimmt überein, daß die negativen Werte der Säule VI, Tab. 5 durchgehend kleineren Zahlen der Säule VII entsprechen, als die positiven. (Die vorläufige Betrachtung der Doppelsterne als ein Stern wurde versucht auch mit Rücksicht auf die mögliche Verwendung der linearen Funktion von m_H und m_D für die m_r-Werte von anderen ähnlichen Sternen, über deren Duplizität nichts bekannt ist.)

3) Diese Zeitschr. **III.** 173. 1905 berechnete ich, daß die Sonne annähernd sowohl quantitativ als qualitativ als ein schwarzer Körper mit $c_2 / T = 2{\cdot}4$ strahlt. Für $c_2 / T = 1$ ist die visuelle Oberflächenhelligkeit des schwarzen Körpers etwa 3 Sterngrößen heller als für $c_2 / T = 2{\cdot}5$ und für $c_2 / T = 5$ wieder etwa 5 Sterngrößen dunkler. Nimmt man an, daß auch andere Sterne annähernd als schwarze Körper strahlen (und sieht von der Kontraktion ab), so würde $c_2 / T = 1$ etwa dem A-Zustande entsprechen und $c_2 / T = 5$ vielleicht o_2 Eridani B. C.

4) Sie hätte wohl besser gewählt werden können, genügt aber, um zu zeigen, daß der K-Stern γ Leonis weit aus der Reihe fällt.

Tabelle 5.

Doppelstern	Kombinierte Sterngröße der beiden Komponenten		„Farbe" m_D für	Sterngröße auf Einheit von Masse u. Parallaxe reduz.	m_H obs. − m_H ber. ·91	Unterschied der beid. Komponent. in Sterngrößen	Jährliche Eigenbewegung
	m_H	m_D	$m_H = 4·5$				
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
							″
δ Equulei	4·61	5·11	5·04	− ·92	+ ·5	·5	·32
κ Pegasi	4·27	4·98	5·15	−1·94	− ·9	·5	·04
ε Hydrae	3·48	4·31	5·05	−3·61	−2·1	2·0	·19
β 883	6·96			− ·18		·0	
ζ Sagittarii	2·57			−3·09		·2	·05
9 Navis	5·30			− ·33		·6	·35
Ceti 82	5·62	5·95	5·17	+ ·12	+ ·8	·1	1·62
42 Comae	4·47	5·16	5·18	−1·18	− ·3	·0	·46
85 Pegasi	5·82	6·35	5·47	+ ·58	+ ·2	5·2	1·29
β Delphini	3·72	4·38	4·95	−2·70	− ·7	·4	·11
20 Persei	5·43	5·60	4·92	−2·50	−1·1	·8	·08
Σ 3121	7·26	7·17	5·25	+1·28	+1·3	·3	·52
ζ Herculis	3·00	3·93	5·03	−1·47	+ ·6	3·4	·60
η Coronae bor.	5·13	5·50	5·05	− ·51	+ ·7	·5	·24
ξ Scorpii	4·16	4·70	4·95	−2·11	− ·3	·2	·10
μ' Herc. B. C.	(9·3)			+4·46		·1	·82
β 416	5·94			+1·83		2·0	1·20
Σ 2173	5·26	5·96	5·45	+ ·01	− ·2	·4	·22
OΣ 269	6·74	6·61	4·98	−1·09	− ·4	·5	
α Canis maj.	−1·58			−2·81		10·	1·32
OΣ 298	6·69			+ ·48		·3	·50
γ Andr. B. C.	5·00			−3·11		1·2	·07
ι Cygni	3·82	4·31	4·82	−1·72	+ ·8	6·1	·48
ζ Cancri	4·71	5·38	5·24	−1·53	−1·0	·7	·11
ξ Ursae maj.	3·86	4·67	5·12	− ·07	+1·3	·9	·73
99 Herculis	5·26	5·54	4·99	− ·23	+1·2	5·7	·14
OΣ 235	5·38	5·71	5·08	−1·09	− ·2	1·3	
γ Coronae bor.	3·93	4·13	4·57	−2·95	+ ·5	2·8	·10
OΣ 234	6·99	6·51	4·60	−1·60	+ ·1	·4	·13
OΣ 400	7·14			− ·86		1·0	
α Centauri	·06			− ·06		1·8	3·66
γ Centauri	2·38			−4·05		·0	·22
70 Ophiuchi	4·07	5·07	5·36	+ ·87	+1·3	2·0	1·11
OΣ 387	(6·8)			− ·58		1·0	
OΣ 285	7·24			−1·74		·5	
φ Ursae maj.	4·54	4·55	4·52	−4·60	−1·4	·5	·02
Σ 3062	6·10	5·96	4·76	+ ·05	+1·9	1·1	·25
ω Leonis	5·55	5·86	5·11	−1·58	− ·9	·8	·04
Σ 228	6·03	6·41	5·37	−1·17	−1·4	·9	
ξ Bootis	4·64	5·49	5·39	+ ·89	+1·1	1·9	·16
γ Coron. austr.	4·21			−1·12		·0	·34
Σ 2	6·22	5·88	4·56	−2·48	− ·3	·3	·11
o_2 Eridani B. C.	(9·0)			+4·87		1·7	4·11
25 Canum ven.	4·92	5·17	4·86	−2·36	− ·5	3·5	
Σ 2107	6·52	6·81	5·45	−1·05	−1·6	1·5	
γ Virginis	2·91	3·81	4·97	−1·71	+ ·6	·0	·56
55 Tauri	6·86	6·34	4·50	−1·16	+ ·9	1·8	·11
48 τ Ophiuchi	4·88	5·19	4·91	−2·51	− ·9	·7	·03
Σ 1879	7·17			− ·63		1·0	·30
$μ_2$ Bootis	6·67			− ·61		·6	
Σ 2525	(7·3)			− ·37		·2	
η Cassiopeiae	3·64	4·73	5·32	+ ·14	+ ·8	3·6	1·22
α Geminorum	1·58			−3·09		1·0	·19
γ Leonis	2·30	3·72	5·25	−4·88	−4·0	1·5	·33

berechnen. Der Unterschied m_r beob. — m_r ber. findet sich in Einheiten des mittleren Fehlers unter VI angegeben.

Für γ Leonis findet Doberck die Umlaufszeit $P = 402.6$ Jahre und die anguläre halbe große Achse $\alpha = 2''\!\cdot\!0$. Dies ergibt in Verbindung mit $m_H = 2\cdot30$, $m_r = -4\cdot88$, während man nach seiner m_H und m_D-Werte bei Benutzung der obigen linearen Formel m_r ber. $= -1\cdot21$ findet. Der Unterschied beob. — ber. beträgt $-3\cdot67$ Sterngrößen oder $-4\cdot0$ in Einheiten der für die übrigen Doppelsterne gefundenen mittleren Abweichung zwischen beob. und ber.[1]).

Einer Erklärung bedarf der Umstand, daß die auf Einheit von Masse und Parallaxe reduzierte Helligkeit von zwei an Masse nicht allzusehr verschiedenen Sterne (γ Leonis $6\cdot5\,\odot$ und 70 Ophiuchi $2\cdot5\,\odot$), die sogar zu derselben Unterabteilung einer Spektralklasse ($XV_1 a$) gezählt werden, nicht weniger als $5\cdot75$ Sterngrößen voneinander verschieden gefunden wurde. Bei gleicher Oberflächenhelligkeit müßte γ Leonis eine etwa 3000mal geringere Dichte als 70 Ophiuchi haben.

Für unsere Sonne beträgt $m_r = -\cdot33$, so daß für sie der Zustand des rötlicheren Sternes 70 Ophiuchi mit $m_r = +\cdot87$ als ein natürliches späteres Stadium erscheint. Es ist aber nicht wohl anzunehmen, daß die Sonne bei weiterer Abkühlung γ Leonis ähnlich werden sollte. Dann aber muß der Zustand von γ Leonis entweder ein früheres Stadium darstellen oder einer kollateralen Serie angehören. Gegen die erste Annahme sprechen die Doppelsterne, die aus einem Sterne des γ Leonis-Typus und einem der A-Klasse bestehen, da wir annehmen können, daß die beiden Komponenten gleichen Alters sind. Die Hypothese der kollateralen Serien ist geeignet, die Haupterscheinung zu erklären, daß unter den Sternen, welche uns heller als $m_H = 5$ erscheinen, die c- und Orion-Sterne am hellsten leuchten und unter den übrigen nicht die roten,

1) Belopolsky berechnete (Astr. Nachr. Nr. 3510. Bd. **147.** 89. 1898) für die Parallaxe von γ Leonis $\pi = {}''\!\cdot0197$. Ist der Hauptstern in γ Andromedae ($m_H = 2\cdot28$, m_H des Begleiters der A-Klasse $5\cdot00$, m_H kombiniert $= 2\cdot20$) ebenso hell als γ Leonis (m_H kombiniert $= 2\cdot30$), so müßte seine Parallaxe eine ähnliche Größe haben, was durchaus plausibel ist. Man kann schätzen 1. nach der Eigenbewegung von ${}''\!\cdot072$ jährl. $\log \pi = \log (^1/_4 \times {}''\!\cdot072) = \log {}''\!\cdot018 \pm \cdot3$, 2. nach der Helligkeit des A-Komponenten $\log \pi = \log {}''\!\cdot008 \pm \cdot2$ und 3. aus P, α und der hypotetischen Masse $M = 3\,\odot$ des A-Komponenten $\log \pi = \log {}''\!\cdot346 - {}^2/_3 \log 55 - {}^1/_3 \log 3 = \log {}''\!\cdot017 \pm \cdot2$ oder im ganzen $\pi = {}''\!\cdot012 \pm {}''\!\cdot004$. Im Vergleiche mit γ Leonis wird die für α Bootis gefundene kleine Parallaxe auch nicht unwahrscheinlich.

sondern die gelben am schwächsten. Die Serien sollten etwa durch die folgenden Säulen dargestellt werden können:

Nebel	Nebel
S Monocerotis	χ_2 Orionis
ε Orionis	β Orionis
γ Orionis	α Cygni
α Leonis	δ Canis maj.
α Canis maj.	α Bootis
α Aquilae	α Orionis
α Canis min.	Vogels Type IV
Sonne	
70 Ophiuchi	
61 Cygni	
o_2 Eridani B. C.	
„schwarze" Sterne	

Die Reihe der Doppelsterne, die aus einer Komponente jeder Serie bestehen, sollte dann etwa mit β Lyrae und η Centauri an fangen, um später den Zustand von γ Andromedae und α Scorpii zu erreichen.

Wir können annehmen, daß in beiden Serien die absolute Lichtstärke in den betrachteten Klassen mit der Rotheit abnimmt und daß die Zeit, welche ein Stern in jeder Gruppe zubringt, mit der Rotheit in solcher Weise ansteigt, daß die in jeder Gruppe sichtbare Sternzahl, die heller als eine konstante Sterngröße ist, für irgendeine Gruppe ein Maximum aufweisen wird. Wenn dieses Maximum in der linken Säule etwa bei *A* und in der rechten bei *K* liegt, kann das wirklich gefundene Bild der Verteilung der Sterne nach Helligkeit und Spektralklasse hierdurch seine Erklärung finden.

Zum Schluß erlaube ich mir, Herrn H. E. Lau für zahlreiche wertvolle Hinweise auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

(Eingegangen am 22. Dezember 1905.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Absorptionsspektrum von Neodymchlorid.

Wilhelm Rech.

Konzentration.

1/256 1/128 1/64 1/32 1/16 1/8 1/4 1/2 1

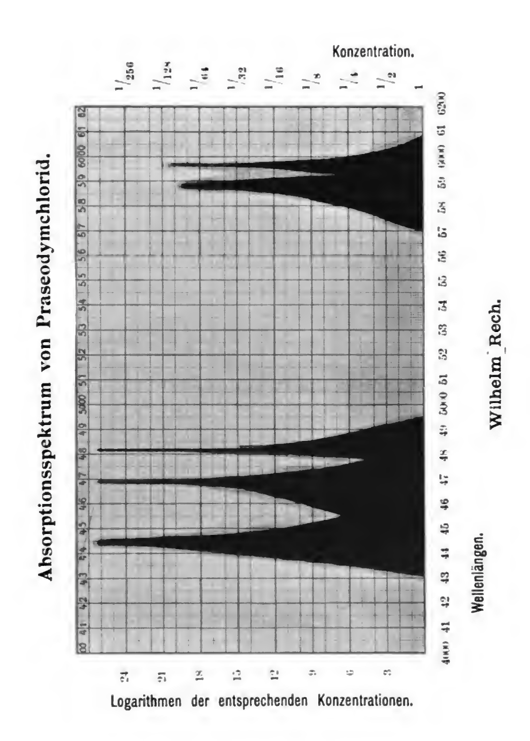
Wellenlängen.

3200 33 34 35 36 37 38 39 4000 41 42 43 44 45 46 47 48 49 5000 51 52 53 54 55 56 57 58 59 6000 61 62 63 64 65 66 67 68 69 7000

24 21 18 15 12 9 6 3

Logarithmen der entsprechenden Konzentrationen.

Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig.



Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

III. Band. 1905. Heft 12.

Die Umkehrbarkeit der photographischen Entwicklung und die verzögernde Wirkung löslicher Bromide.

Von S. E. Sheppard.

(Aus den „Transactions of the Chemical Society“ **87.** 1311—1332. 1905 übersetzt von E. Ellenberger, Marburg a. L.)

(Mit 3 Figuren.)

Die Ansicht, daß die Entwicklung im wesentlichen eine *umkehrbare* chemische Reaktion sei, ist schon oft, sowohl a priori auf Grund theoretischer Betrachtungen als auch als Schlußfolgerung aus einigen Erscheinungen der photographischen Praxis, aufgestellt worden. Zum grundlegenden Gedanken hat sie H. E. Armstrong[1]) sowohl für die Entwicklung der nassen Platten als auch der modernen Trockenplatten gemacht. Auch Hurter und Driffield[2]) haben die gleiche Ansicht geäußert. Diese Autoren haben den Schluß gezogen, daß die sogenannte „verzögernde Wirkung“ löslicher Bromide auf die Tatsache zurückzuführen sei, daß sie die Reaktionsprodukte einer umkehrbaren Reaktion sind. Dieselbe Ansicht wurde von Luther[3]) und von Bogisch[4]) entwickelt. Ferner hat Abegg vom Standpunkt der Ionentheorie aus hervorgehoben, daß sich die Wirkung von Bromiden qualitativ durch die Verminderung der Konzentration der Silberionen durch ein lösliches Salz mit dem gleichen Anion erklären läßt. Vor kurzem hat er seine Ansichten in der Weise weiter entwickelt, daß er auch die Umkehrbarkeit der Reaktion mit einschließt.[5])

Trotz der Wichtigkeit der Frage für eine photographische Theorie ist nur wenig experimentell darüber gearbeitet worden.

1) Brit. Journ. Phot. **39.** 277.

2) Phot. Journ. **22.** 260. 1898.

3) Chemische Vorgänge in der Photographie. **1900.** 35ff.

4) Phot. Corr. **1902.** 320.

5) Eders Jahrb. **1904.** 1.

Friedländer[1]) hat indessen für das Ferrooxalat gezeigt, daß große Mengen von Ferrioxalat die Entwicklung beträchtlich verzögern; bei den Versuchen wurden die Platten im Scheinersensitometer belichtet und ihre Dichten gemessen. Ferner ist gezeigt worden,[2]) daß beim Hydrochinon der Prozeß tatsächlich umkehrbar ist, da entwickelte Negative durch eine Lösung von Chinon und Bromkalium vollständig gebleicht werden, wobei das Silber in Bromsilber verwandelt und das Chinon zu Hydrochinon reduziert wird. Aber diese umgekehrte Reaktion wird durch die Gegenwart von Alkali und Alkalisulfit, die bei organischen Entwicklern immer Verwendung finden, in hohem Grade verhindert, da diese Substanzen, allein oder gemischt, mit Chinon reagieren, wobei sie es zu Hydrochinon reduzieren.

Angesichts dieser Komplikationen war es wahrscheinlich, daß sich die experimentelle Verwirklichung eines Gleichgewichts am leichtesten bei Verwendung einer Mischung von Ferro- und Ferrioxalat erreichen lassen würde. Eine Negativskala wurde in einem molekularen Gemisch von $^1/_5\,n$ Ferrioxalat mit Bromkalium in ungefähr einer Stunde vollkommen gebleicht. Ferner wurde die Beobachtung Friedländers über die Verzögerung durch Zusatz großer Mengen von Ferrioxalat sowohl durch die Bestimmung der Dichten als auch der Zeit des Erscheinens des Bildes bestätigt. Da aber der Verfasser[3]) an anderer Stelle in Gemeinschaft mit C. E. K. Mees gezeigt hat, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit in hohem Maße von Diffusionsprozessen abhängt, so können die Resultate kinetischer Experimente bezüglich der chemischen Prozesse bei der Entwicklung nur von geringem Werte sein. Die folgende Untersuchung besteht aus zwei Teilen: 1. Die experimentelle Erreichung eines Gleichgewichts bei der Entwicklung, und 2. Der Einfluß der chemischen Reaktionen bei der Entwicklung auf die Geschwindigkeit des Prozesses.

---

1) Phot. Corr. **1902.** 252.

2) C. P. K. Mees und S. E. Sheppard, Chemische Reaktionen beim Hydrochinonentwickler. Diese Zeitschr. **2.** 5. 1904.

3) Proc. Roy. Soc. **74.** 457. 1904.

1. Teil.

Über die chemische Reaktion bei der Entwicklung.

Chemisch betrachtet ist die Entwicklung ein Reduktionsprozeß und läßt sich mit Hilfe der Zeichen der Ionentheorie formulieren als:[1]

$$Ag^{\cdot} + R' \rightleftarrows Ag\,(met.) + R.^{2)}$$

Im Falle des Ferrooxalats, dessen Molekularzustand in Lösung bekannt ist,[3] wird das zu:

$$Ag^{\cdot} + Fe(C_2O_4)_2'' \rightleftarrows Ag\,(met.) + Fe(C_2O_4)_2'.$$

In Gegenwart eines Überschusses von Oxalationen ist der Ferrikomplex wahrscheinlich als $Fe''(C_2'O_4)_3$ zu formulieren,[4] aber die Umsetzung:

$$Fe'(C_2O_4)_2 + (C_2'O_4') \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_3'''$$

wird die Hauptreaktion nicht beeinflussen. Ferner wird die Konzentration der Silberionen durch diejenige des freien Halogenions bestimmt werden. Also haben wir für Bromsilberplatten:

$$Ag^{\cdot} + Br' \rightleftarrows AgBr \rightleftarrows AgBr\,(fest).$$

Aus diesen Zeichnungen können wir die Gleichgewichtsbedingung ableiten. Bei Anwesenheit eines Überschusses von Oxalat können wir alles Eisen als in Form des komplexen Ions vorhanden betrachten. Das scheint nach den spektrophotometrischen Resultaten gerechtfertigt zu sein.[5] Wie allgemein gebräuchlich, benutzen wir die Symbole Fe'' und Fe'''; nach der Gleichung $Ag^{\cdot} + Fe'' \rightleftarrows Ag\,(met.) + Fe'''$ haben wir: $\frac{[Fe''\,.\,[Ag^{\cdot}}{[Fe'''} = \text{konstant}$,[6] da die Konzentration des metallischen Silbers in Gegenwart von festem Silber konstant ist.

1) Wir müssen die bemerkenswerte Tatsache hervorheben, daß das reduzierende Ion bei der Entwicklung, mit der noch zweifelhaften Ausnahme des Eisenfluorids, stets ein Anion ist. Ob das ein bloßer Zufall ist oder mit den elektrischen Beziehungen zwischen Kolloiden und Elektrolyten (vergl. Billitzer, Z. phys. Chem. **45.** 330. 1903) zusammenhängt, kann zurzeit noch nicht festgestellt werden.

2) Siehe Bredig, Eders Jahrb. **1895.** 42.

3) Trans. Chem. Soc. **87.** 189. 1905.

4) Ebenda. Vergl. auch Rieger, Zeitschr. Elektr. **7.** 170. 1901.

5) Transact. l. c.

6) Das Zeichen [dient zur Bezeichnung der Konzentration der fraglichen Substanz. Die zwei eckigen Klammern [ ] werden bereits zur Bezeichnung des Refraktionsvermögens benutzt; eine einzelne Klammer [mag dem Übereinkommen gemäß an die Stelle von c_x bei Konzentrationen treten.

Ferner haben wir nach $Ag^{\cdot} + Br' \rightleftarrows AgBr \rightleftarrows AgBr$ (fest): $[Ag^{\cdot}].[Br'] =$ konstant, woraus wir erhalten: $\frac{[Fe'']}{[Fe'''].[Br']} =$ konstant, ξ.

Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstante.

Der Apparat und die Methoden, die der Verfasser bei der Untersuchung der Dynamik der Entwicklung benutzt hat, sind bereits beschrieben worden.[1]) Hier ist augenblicklich nur eine Auseinandersetzung über den Ausdruck „Dichte" notwendig. Diese photometrisch bestimmte Größe ist dasselbe als der „Extinktionskoëffizient" in der Spektrophotometrie und ist proportional der Masse des auf der Platte befindlichen Silbers; sie kann direkt durch einfache Multiplikation mit einem Faktor P, der als „photometrische Konstante" bezeichnet wird, in Gramme Silber auf der Flächeneinheit umgerechnet werden. Bei der ersten Methode, die uns zur Bestimmung von ξ diente, wurden Platten von bekanntem Flächeninhalt und bekannter Dichte in eine Mischung von wässrigem Ferrioxalat und Bromkalium gelegt; das in Bromsilber verwandelte Silber wurde photometrisch durch die Differenz gemessen, nachdem die bleichende Wirkung aufgehört hatte. Hieraus konnte die Veränderung in der Konzentration der Komponenten berechnet werden und daraus ξ, die Gleichgewichtskonstante. Wenn die ursprüngliche Dichte D_0 ist und die schließliche Dichte D, und wenn ferner m und n die Faktoren sind, mit deren Hilfe die Dichten in die entsprechenden Eisen- und Bromidkonzentrationen umgerechnet werden, so ist bei einer Plattenoberfläche A die Änderung in der Konzentration $= \frac{m \text{ oder } n\,(D_0 - D)\,A}{100}$.

Wenn wir diese mit c oder c' bezeichnen, so haben wir:

$$\frac{[Fe''] + c}{([Fe'''] + c)([Br'] - c')} = \xi.$$

Diese Methode gab indessen nur eine obere Grenze für die Gleichgewichtskonstante, da die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtspunktes außerordentlich langsam geht, und die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, auch wenn er nach Möglichkeit ferngehalten wurde, große Fehler verursacht.

Die Methode, die recht gut zum Ziele führte, war eine „eingrenzende"; sie gab in folgender Weise die oberen und die unteren

1) Phot. Journ. **44.** 222. 1904; deutsch: diese Zeitschr. **II.** 303. 1904 und Proc. Roy. Soc. **74.** 449. 1904; deutsch: diese Zeitschr. **III.** 282. 1905.

Grenzen für die Konstante: alle Reaktionsmischungen, für die das Verhältnis ([Fe˙˙]) ([Fe˙˙˙])$^{-1}$ ([Br])$^{-1}$ über einem bestimmten Wert, sagen wir ξ, liegt, werden Entwickler sein, während diejenigen, für die es unter ihm liegt, Oxydationsmittel sein werden.[1]) Es wurden Probestreifen hergestellt, indem Platten im Sensitometer passend belichtet wurden, wobei ein Teil unbelichtet blieb. Wurden sie in die Reaktionsmischungen gebracht, so trat entweder Entwicklung ein oder sie blieb aus. Durch Einengen der Grenzen von beiden Seiten konnte die obere und die untere Grenze für ξ erhalten werden. Die umgekehrte eingrenzende Methode, in der das Gleichgewicht von der entgegengesetzten Seite erreicht wird, besteht in der Bestimmung der Konzentrationen, die gerade das Silber eines entwickelten Negativs bleichen und es gerade nicht mehr tun. Die benutzten Lösungen wurden mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser hergestellt und schwach angesäuert. Kontrollversuche zeigten, daß die Fehler durch Oxydation sehr gering waren. Die folgenden Tabellen zeigen die erhaltenen Resultate. Das Eisen wurde in Form von Normallösungen von Ferri- und Ferrosulfat benutzt, die zur Kaliumoxalatlösung zugefügt wurden. Um Raum zu sparen, sind bei jedem Versuch nur die eingrenzenden Konzentrationen angeführt.

Tabelle 1.

Volum in ccm	Zahl der Gramm-Mole des Ferro-Eisens	Gramm-Mole Ferri-Eisen	Gramm-Mole Bromid	ξ	Bemerkungen + = Entwickler − = Oxydation
25	0,000092	0,00321	0,00101	710	+
25	0,000092	0,00350	0,00101	650	−
25	0,000092	0,00374	0,00101	600	−
Der Wert liegt zwischen 710 und 650.					
25	0,000046	0,00160	0,00101	710	+
25	0,000046	0,00165	0,00101	690	−
Der Wert liegt zwischen 690 und 710.					
25	0,000036	0,00180	0,00101	650	−
25	0,000036	0,00140	0,00101	690	+
Der Wert liegt zwischen 690 und 650.					

Man ersieht daraus: wenn die Konzentration des Ferro-Eisens von 92 bis 36 variiert, ist der Wert von ξ konstant und liegt bei ungefähr 670, 700 und 680; das Mittel daraus ist 683.

1) Vergl. die ähnliche Methode zur Erreichung eines Gleichgewichts von R. Luther, Zeitschr. phys. Chem. **30.** 628. 1899.

Einfluß des Bromids.

Die obigen Versuche zeigen, daß bei Anwendung von 25 ccm $^1/_{25}n$ Bromid die Konzentration des Ferri-Eisens 36 mal so groß sein muß als die des Ferro-Eisens, damit das System im Gleichgewicht sein kann. Die anderen Faktoren, das Bromid und das Volum, wurden ebenfalls variiert.

Tabelle 2.

Volum in ccm	Mole Fe''	Mole Fe'''	Mole des Bromids	ξ	Bemerkungen
25	0,000036	0,000504	0,00255	700	+
25	0,000036	0,000525	0,00255	672	–
Der Wert liegt zwischen 700 und 672.					
25	0,000036	0,00180	0,00101	650	–
25	0,000036	0,00130	0,00101	690	+
Der Wert liegt zwischen 690 und 650.					
25	0,000036	0,00264	0,000505	674	–
25	0,000036	0,00258	0,000507	690	+
Der Wert liegt zwischen 690 und 674.					

Bei einer Änderung der Bromidkonzentration von $^1/_{10}n$ bis $^1/_{50}n$ erhält man also $\xi = 686$, 670 und 682, als Mittel 680.

Einfluß der Verdünnung.

Verdünnt man 25 ccm einer Mischung auf 100 ccm, so ist kein Gleichgewicht mehr vorhanden; solche Mischungen setzen, wie sich zeigte, die Entwicklung einer Platte fort. Nach der Bleichmethode wurden bei 100 ccm folgende Werte für ξ gefunden:

Tabelle 3.

Volum in ccm	Mole Fe''	Mole Fe'''	Mole des Bromids	ξ	Bemerkungen
100	0,000115	0,00415	0,00404	685	+
100	0,000115	0,00423	0,00404	673	–
100	0,000115	0,00436	0,00404	653	–

Es ist also die Gleichgewichtskonzentration des Eisens bei einem Volum zwischen 25 und 100 ccm diesem direkt proportional.

Da diese Versuche durch Entwickeln angestellt und durch das Bleichen kontrolliert wurden, so ergeben sie das Vorhandensein eines Gleichgewichts bei der Entwicklung mit Eisenoxalat und zeigen, daß dieses durch die Gleichung $\frac{a \times v}{b \times c} = \xi$ auszudrücken ist, wo a, b

und *c* die entsprechenden Grammmoleküle des Ferro-, des Ferri-Eisens und des Bromids bedeuten, während *v* das Volum der Lösung ist; die Messungen wurden bei 18—20° ausgeführt.

Bei der Berechnung ist angenommen worden, daß alles Eisen innerhalb des in Betracht gezogenen Umfanges, als komplexes Anion vorhanden ist. Das erscheint, wie festgestellt wurde, durch die spektrophotometrischen Resultate gerechtfertigt. Da die Gleichgewichtskonzentration des Ferri-Eisens der des Bromids umgekehrt proportional ist, so können wir den Gleichgewichtswert für die normale Entwicklung mit Bromid zu, sagen wir $^1/_{1000}n$ berechnen; ξ wurde zu 680 gefunden. Korrigieren wir das wegen der Ionisation des Bromids, so haben wir $\frac{680}{0,9} = 775$, da die Ionisation von Bromkalium bei $^1/_{25}n$ gleich etwa 0,9 ist.

Daraus ergibt sich, daß die Gleichgewichtskonzentration des Ferri-Eisens bei $^1/_{1000}n$ Bromkalium etwa 1500 mal so groß sein müßte als die des Ferro-Eisens, um die Entwicklung zum Stillstand zu bringen. Das zeigt, daß die Reaktion unter normalen Bedingungen sehr weit in der Richtung der Entwicklung verlaufen kann.

Die Beziehung zwischen dem Gleichgewicht bei der Entwicklung und der freien Energie der Reaktion hofft der Verfasser später in Verbindung mit der Theorie der alkalischen Entwicklung behandeln zu können. Insbesondere hofft er, daß ein Studium des Reduktionspotentials zu einer genauen Bestimmung der Bedingungen führen wird, unter denen ein Reduktionsmittel als Entwickler dienen kann.

---

2. Teil.

Über den Einfluß der chemischen Reaktionen auf die Geschwindigkeit der Entwicklung.

Wie bereits erwähnt, haben uns bestimmte Überlegungen in einer früheren Arbeit zu der Ansicht geführt, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit hauptsächlich von Diffusionsprozessen abhängt. Es fand sich, daß im Gleichgewichtszustand $\frac{dD}{dt} = K(D_\infty - D)$ ist, wo D_∞ die nach sehr langer Entwicklung erreichte Dichte ist und daher *eine Größe darstellt, die der durch das Licht beeinflußten Halogen-*

silbermenge proportional ist, wo ferner D die Dichte nach einer Zeit t und K eine Konstante $= \frac{\Delta a}{S}$ ist. Hierin ist Δ das Durchdringungsvermögen des Entwicklers, a seine Konzentration und S der Diffusionsweg, also wahrscheinlich die Dicke der Gelatineschicht, die das Halogensilberkorn umgibt.

Es fand sich indessen, daß freies Bromid, wie bekannt, die Geschwindigkeit beeinflußt, ein Resultat, das nur dadurch zustande kommen kann, daß der chemische Prozeß die Gesamtgeschwindigkeit beeinflußt. Aber die Erscheinungen waren nicht einfach, denn der hauptsächlichste Einfluß ist offenbar die Entstehung einer Induktionsperiode, die sowohl von der Bromidkonzentration als auch von der erhaltenen Belichtung abhängt.

Den Verlauf der chemischen Reaktionen in heterogenen Systemen ist anscheinend sehr kompliziert, es sei denn, daß einer von den Prozessen bei weitem mehr Zeit beansprucht als die anderen. Nernsts Theorie [1]) nimmt an, daß die Diffusion bei weitem vorherrscht, aber das ist keineswegs immer der Fall; und dann sind andere Auffassungen notwendig. Die umfassendste Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen ist die von M. Wildermann [2]), bei der indessen die Diffusion keine Rolle spielt. Auf Grund dieser Theorie läßt sich zeigen, daß der Reaktionsverlauf, wenn wir von der „Invasion" des Entwicklers absehen, noch durch fast dieselbe Funktion der „Dichte" des Bildes dargestellt wird, und daß das Vorhandensein der umgekehrten Reaktion zu einer Induktionsperiode führen kann.

Der Entwicklungsprozeß kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\begin{array}{cccccc} Ag^{\cdot} + & Br' + & Fe'(C_2'O_4)_2 & \rightleftarrows & Ag\,(\text{gelöst}) + Br' + Fe(C_2'O_4)_2 \\ \downarrow & \downarrow & & & \downarrow\uparrow \\ Ag & Br\,(\text{fest}) & & & Ag\,(\text{fest, Met.}) \end{array}$$

Der Einfachheit halber betrachten wir das Bromion in Gegenwart eines solchen Überschusses, daß seine Konzentration konstant ist. Der Vorgang AgBr (fest) $\rightleftarrows$ AgBr (gelöst) $\rightleftarrows$ $Ag^{\cdot} + Br'$ kann dann in der eben angedeuteten Weise zusammengezogen werden. Die Gleichgewichtsbedingung bei der Entwicklung ist schon erörtert worden; für die Geschwindigkeiten der Prozesse haben wir die folgenden Gleichungen:

---

1) Zeitschr. phys. Chem. **47**. 56. 1904.
2) Zeitschr. phys. Chem. **30**. 341. 1899.

1. AgBr (fest, verm.) $\rightleftarrows$ $Ag^{\cdot}$ + Br' (in Lösung)

$\frac{dx}{td} = KS(c_0 - c)$, wo S die Oberfläche des entwickelbaren Bromsilbers, c_0 die Gleichgewichtskonzentration von $Ag^{\cdot}$ und c die Konzentration zur Zeit t ist.

2. $Ag^{\cdot}$ + Fe'' $\rightleftarrows$ Ag + Fe'''.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)' = K'[Ag^{\cdot}[Fe'' - K''[Ag^{\cdot}[Fe'''.$$

3. Ag (fest) $\rightleftarrows$ Ag (gelöst).

$\left(\frac{dx}{dt}\right)'' = K''' S' (c_0' - c')$, wo S' die Silberoberfläche, c_0' und c' seine Konzentrationen wie vorher.

Dann werden im Gleichgewichtszustand in der Zeiteinheit ebensoviele Mole von metallischem Silber oder von Ferri-Eisen gebildet als Mole Bromsilber verschwinden; daher ist $\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)' = \left(\frac{dx}{dt}\right)''$.

Setzen wir 1. und 2. gleich, so erhalten wir c als Funktion der anderen Variabeln. Setzen wir den Wert in 1. ein, so erhalten wir eine neue Gleichung für die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$, und wenn wir diese neue Gleichung gleich $\left(\frac{dx}{dt}\right)''$ setzen, so eliminieren wir c' und erhalten $\frac{dx}{dt}$ als Funktion von S, S', $[Fe''$ und $[Fe'''$. Zerlegen wir in Faktoren und multiplizieren wir aus, so erhalten wir für die Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = KS\left[\frac{K'''.K''.S'.[Fe'''.c_0' - K'''.K'.S'.c_0.[Fe''}{K.K''.S.[Fe''' - K.K'''.S.S' - K'.K'''.S.[Fe'''}\right].$$

Dieser etwas unübersichtliche Ausdruck kann folgendermaßen auf eine integrierbare Form gebracht werden. Für die *Oberflächen* des entwickelbaren Bromsilbers und des Silbers setzen wir ihre relativen Dichten $D_\infty - D$ und D. Ferner sind c_0 und c_0' Konstanten, da sie die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen der Silberionen und des metallischen Silbers sind; ferner ist $[Fe''$, die Konzentration des Ferro-Eisens, das in einem so großen Überschuß vorhanden ist, konstant $= C$, während $[Fe'''$ die Konzentration des Ferri-Eisens $= mD$ ist, wo D die Dichte ist, d. h. die Masse des entwickelten Silbers, während m ein Faktor ist, mit dessen Hilfe

man die Dichten auf die Eisenkonzentration umrechnet (1. Teil). Setzen wir diese Werte ein, so erhalten wir:

$$\frac{dD}{dt} = k(D_\infty - D)\left[\frac{aD - b}{c(D_\infty - D) - d}\right],$$

wo a, b, c und d Konstanten sind.

Führt man zur Integration neue Variabeln ein, dadurch, daß man $dD = d\vartheta$ setzt, wo $\vartheta = (D_\infty - D)$ ist, so haben wir $Kdt = \frac{(c\vartheta - d)\,d\vartheta}{\vartheta(a\vartheta - f)}$ wo $f = aD_\infty - b$ ist. Daraus folgt:

$$aK\,f\,dt = \int\frac{(c\vartheta - d)}{(\vartheta - f/a)}\cdot\frac{d\vartheta}{\vartheta};$$

das gibt:

$$aKf\,dt = \int\frac{N\,d\vartheta}{\vartheta} - \int\frac{T\,d\vartheta}{\vartheta - f/a},$$

wenn $c\vartheta - d = N(\vartheta - f/a) - T\vartheta$, d. h. wenn:

$$N = (c = T) = \frac{ad}{f} \text{ und } T = \left(\frac{ad}{f} - c\right);$$

das ergibt:

$$N\log\vartheta - \left(\frac{ad - fc'}{f}\right)\log(\vartheta - f/a) = Kt + \text{Konstante.}$$

Wenn $t = 0$, $D = 0$ und $\vartheta = D_\infty$, so ist daher Konst. =

$$\frac{ad}{f}\log D_\infty - \frac{(a\,.\,d - f\,.\,c)}{f}\log(D_\infty - f/a),$$

und da

$$b/a = \frac{K'\,c_0\,[\text{Fe}''}{K''\,c_0'\,.\,m} = \frac{C}{m}\,\xi = p\,\xi,$$

wo ξ die Gleichgewichtskonstante der Entwicklung ist, so wird die Gleichung zu:

$$\frac{1}{t}\left[\frac{d}{cD_\infty - p\xi}\log\frac{D_\infty}{D_\infty - D} - \frac{d - c(D_\infty\,p\,\xi)}{c(D_\infty - p\,\xi)}\cdot\log\frac{p\,\xi}{p\,\xi - D}\right] = K.$$

Sie hat also die gleiche Form wie die einfache Gleichung

$$\frac{1}{t}\log\frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K,$$

nur daß hier noch eine Korrektion hinzukommt, die den Einfluß der Umkehrarbeit zum Ausdruck bringt; dieser wird aber nur von Bedeutung, wenn die Konzentration des Bromids oder des Ferrioxalats hoch ist. Ferner zeigt die Gleichung, daß die Kurve einen Umkehrpunkt haben wird, und daß der Wert von D, für den $\frac{d^2D}{d^2t} = 0$ ist, sowohl von D_∞, d. h. von der Exposition, als auch von ξ, d. h. vom Bromid abhängen wird. Die folgende experimentelle Unter-

suchung über den Einfluß des Bromids auf die „charakteristische“ Plattenkurve und über die Entwicklungsgeschwindigkeit bestätigt das bis zu einem gewissen Grade.

Experimentelle Untersuchung.

Bei photochemischen Untersuchungen über photographische Platten ist die Methode von Hurter und Driffield allgemein angenommen worden. Die Dichten einer Reihe von zunehmenden Expositionen werden als Ordinaten gegen die Logarithmen der entsprechenden Expositionen als Abszissen aufgetragen. Die „Exposition“ ist Bunsen und Roscoes „Insolation“, d. h. die Lichtintensität multipliziert mit der Zeit $C = I \cdot T$. Die Kurve ist $\int$(integral)-förmig; der mittlere Teil ist praktisch eine gerade Linie.[1] Es ist an einer anderen Stelle gezeigt worden, daß die Dichten verschiedener Expositionen bei Verwendung eines Entwicklers ohne Bromid von der Entwicklungsdauer nicht beeinflußt werden. Für den geraden Kurventeil gilt die Gleichung: $D = \gamma \cdot \log \frac{E}{i}$, wo E die Exposition ist, i eine spezifische Konstante der Platte und des Lichts als Beharrungsvermögen bezeichnet wird, und endlich γ eine Konstante, die von der Entwicklung abhängt und der Entwicklungsfaktor genannt wird. Der Punkt, wo die gerade Linie die Expositionsachse schneidet, gibt den $\log i$, während, wenn ϑ der Neigungswinkel ist, $\tang \vartheta = \gamma = \frac{dD}{d \log E}$. Der Einfluß von freiem Bromid im Entwickler auf die Expositionskurve und auf den Verlauf der Entwicklung wurde dadurch untersucht, daß diese Kurven für verschiedene Bromidkonzentrationen und verschiedene Entwicklungszeiten aufgetragen wurden. Es muß daran erinnert werden, daß die „Dichte“ die Masse des reduzierten Silbers ist. Wir haben es daher einerseits mit der Dynamik des photochemischen Prozesses der Exposition zu tun und andererseits mit derjenigen der Entwicklung, die für die verschiedenen Beträge des durch das Licht entwicklungsfähig gemachten Halogensilbers notwendig ist. Die gegenseitige Beziehung dieser beiden Prozesse ist sowohl vom allgemeinen photochemischen als auch vom photographischen Standpunkt aus von großem Interesse. Die Kurven

1) Hurter und Driffield, Phot. Journ. **22.** 360. 1898; Mees und Sheppard, ebenda **49.** 284. 1904.

sind für Expositionen im Bereich von 1 bis 256 gemessen; die Entwicklungsdauer wurde zwischen zwei Minuten und zwei Stunden variiert und die Bromidkonzentrationen von $^1/_{200}\,n$ bis $^1/_{10}\,n$. Von diesen Messungen sind zwei Tabellen für eine Entwicklung von vier und sechs Minuten gegeben. Die Platten waren mit gewöhnlicher Wattenemulsion auf Patentglasplatten gegossen; die Emulsion enthielt reines Bromsilber in Gelatine suspendiert, mit weniger als 1 % Jodsilber und nur Spuren von löslichen Salzen. Sie wurden in einem besonderen Sensitometer exponiert und in einem Thermostaten bei 20° entwickelt; die Dichten wurden in einem Hüfnerschen Spektrophotometer gemessen.[1]) Jede Platte erhielt 100 ccm eines folgendermaßen zusammengesetzten Entwicklers:

8,0 ccm molare $FeSO_4$ - Lösg.
x ccm „ K Br. - Lösg.
Auf 100 ccm mit molarer $K_2C_2O_4$ - Lösg.
} $Fe'' = {^1/_{12{,}5}}\,n$.

In den beiden folgenden Tabellen sind die Logarithmen der Expositionen in einem willkürlichen Maßstab gegeben, wobei log $E_9 = 1{,}00$ gesetzt wurde. In jedem Fall wurde eine Platte ohne Bromid entwickelt, um das wirkliche Beharrungsvermögen zu erhalten.

Tabelle 4.

Entwicklungsdauer 4,0 Minuten; D = Dichte;
Bromidkonzentration $n/$—.

Log E	D_0	$D\ ^1/_{200}\,n$	$D\ ^1/_{100}\,n$	$D\ ^1/_{50}\,n$
3,313	2,340	—	—	—
3,012	2,000	1,857	1,655	1,179
2,72	1,822	1,562	1,295	0,895
2,42	1,454	1,250	0,971	0,608
2,14	1,068	0,952	0,648	0,380
1,80	0,713	0,590	0,368	0,195
1,575	0,446	0,335	0,193	0,097
1,36	0,261	0,200	0,101	—
1,00	0,056	0,030	—	—
log i	1,15	1,30	1,50	1,80
γ	1,11	1,10	1,07	1,08

1) Eine einfache Beschreibung der Arbeitsmethoden des Verfassers und der durch die Stoffe und die Messungen hervorgerufenen Fehler findet sich in den angeführten Arbeiten im Phot. Journ. und in den Proc. Roy. Soc., deutsch diese Zeitschr. **II.** 303. 1904 und **III.** 97. 1905.

Tabelle 5.

Entwicklungsdauer 6 Minuten.

Nr.	Log E	D_0	$D\ ^1/_{200}\ n$	$D\ ^1/_{100}\ n$	$D\ ^1/_{50}\ n$	$D\ ^1/_{25}\ n$
2	3,02	2,902	2,760	2,605	2,130	1,629
3	2,72	2,501	2,292	2,027	1,706	1,270
4	2,42	2,080	1,832	1,611	1,301	0,938
5	2,14	1,603	1,410	1,114	0,948	0,666
6	1,80	1,083	0,865	0,705	0,544	0,364
7	1,575	0,666	0,548	0,404	0,306	0,205
8	1,36	0,413	0,290	0,208	0,190	0,092
9	1,00	0,126	0,081	—	—	—
	log i	1,10	1,20	1,35	1,50	1,60
	γ	1,51	1,51	1,51	1,40	1,10

Bei sehr langer Entwicklung wurden für log i und γ dieselben Werte erhalten, wenn der Entwickler kein Bromid oder $^1/_{50}$ Bromid enthielt. Die Resultate von allen Versuchen bis aufwärts zu $^1/_{50}\ n$ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 6.

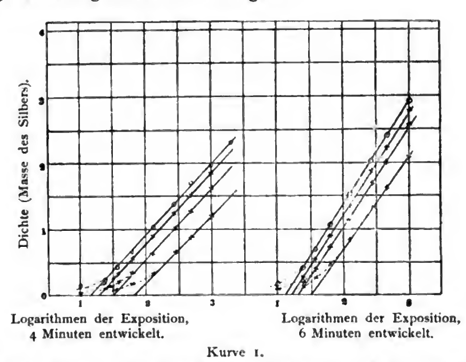
Log i für die Platten ohne Bromid auf 1,00 reduziert.

Zeit in Min.	Log i $N = 0$	Log i $N = {}^1/_{200}$	Log i $N = {}^1/_{100}$	Log i $N = {}^1/_{50}$	γ
2,0	1,00	(1,81)	—	—	0,59
3,0	1,00	1,45	1,63	—	1,00
4,0	1,00	1,13	1,305	1,52	1,10
5,0	1,00	—	1,20	—	1,40
6,0	1,00	1,09	1,225	1,36	1,51
8,0	1,00	1,067	—	1,215	1,80
12,0	1,00	1,042	1,09	1,122	2,00
∞	1,00	1,00	1,00	1,00	3,40

Vergl. Fig. 1.

Die Versuche zeigen, daß der Entwicklungsfaktor γ bis aufwärts zu $^1/_{50}\ n$ Bromkalium unverändert bleibt, während log i und i, das Beharrungsvermögen, zunimmt. Das heißt, daß die Depression in den Werten von D, der Dichte, über einen bestimmten Umfang konstant bleibt. Oberhalb $^1/_{50}\ n$ scheint der Einfluß auf i verhältnismäßig gering zu sein und von da an wird γ kleiner; daraus folgt, daß weiterhin keine Periode konstanter Depression folgt. Dieses und das folgende Ansteigen der Werte von log i wird mit zunehmender Entwicklungsdauer geringer und verschwindet bei sehr langer Ent-

wicklung. Folglich findet ein ganz bestimmter Rückgang in den Werten von log i statt, wie in Tabelle 6 gezeigt ist. Die Depression ΔD von den erhaltenen Daten scheint der Entwicklungsdauer umgekehrt und der Bromidkonzentration direkt proportional zu sein. Multipliziert man die Werte von $\Delta D = \Delta \log i$ aus Tabelle 6 mit der Entwicklungsdauer, so sieht man, wie Tabelle 7 zeigt, daß die vorige Beziehung annähernd bestätigt ist.



Kurve 1.

Einfluß von Bromid auf die charakteristische Plattenkurve: für Konzentrationen von Bromid = 0, $^1/_{200}\,n$, $^1/_{100}\,n$, $^1/_{50}\,n$.

Tabelle 7.

$P = \Delta \log i \times$ Entwicklungsdauer.

Zeit in t	P für $^1/_{200}\,n$	P für $^1/_{100}\,n$	P für $^1/_{50}\,n$
4,0 Min.	0,52	1,20	2,08
5,0 „	—	1,00	2,16
6,0 „	0,54	1,35	1,72
8,0 „	0,53	—	—
12,0 „	0,50	1,08	1,50

Aus diesen Zahlen kann man Korrektionsformeln für den Einfluß des Bromids auf die Exposition- und Entwicklungskurven ableiten. Für die Exposition ist $D = \gamma \log \frac{E}{i} - \frac{114\,m}{t}$, wo n die Normalität des Bromids und t die Entwicklungsdauer ist. Den Einfluß

auf die Entwicklungskurve erhält man in ähnlicher Weise. Da ohne Bromid (siehe Seite 10) $D = D_{\infty}(1 - e^{-Kt})$ ist, so findet ein Bromidzusatz seinen Ausdruck in der Korrektion $\frac{K'[Br}{t}$, und wir haben

$$D = D_{\infty}(1 = e^{-Kt}) - \frac{K'[Br}{t},$$

wo $[Br$ die Bromidkonzentration ist.

Perioden der Unter- und Überexposition.

Der geradlinige Teil der Expositionskurve wird für bestimmte photographische Zwecke [1]) die Periode der normalen Exposition genannt. Während in dieser Gegend die Dichtedepression konstant ist, ist dieses für die anderen Teile nicht der Fall. Wenn der Umfang der Belichtung stark ausgedehnt wird, so findet sich, daß die Depression durch Bromidzusatz zunächst wächst, dann zeitweilig annähernd konstant wird und endlich wieder abnimmt. Kurven und Tabellen, die das zeigen, sind an anderer Stelle gegeben worden, und es scheint, als ob der Parallelismus der Kurven besser zur log E-Achse paßt, d. h., daß für dieselbe Dichte bei jeder Kurve $\Delta . \log E$ konstant ist. Folglich ist für die Periode, für die D mit log E proportional ist, ΔD konstant. Später werden wir sehen, daß dieser Einfluß im Einklang steht mit den Resultaten, die sich aus der „Zeit des Erscheinens" ergeben, wo gezeigt wird, daß die „Verzögerungszeit" $\times \log E$ eine Konstante ist. Diese beiden Beziehungen sind indessen nur Annäherungen, wenn der Grad der Belichtung sehr weit ausgedehnt wird. Der Grund dafür wird später erörtert werden.

Einfluß des Bromids auf die Entwicklungsgeschwindigkeit.

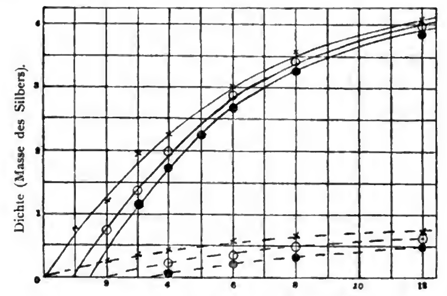
Aus den erhaltenen Daten und den Resultaten der Tabelle 6 lassen sich die Kurven für die Dichte/Zeit oder für die Geschwindigkeit bei Expositionen von $\log E = 1{,}36$ bis $3{,}01$ konstruieren; innerhalb dieses Umfanges gilt die Gleichung $D = \gamma(\log E - \log i)$. In der Tabelle 8 sind die Kurven für $\log E = 3{,}01$, $2{,}14$ und $1{,}36$ gegeben, wobei die Werte von γ und $\log i$ aus der Tabelle 6 entnommen sind.

1) Vergl. Hurter und Driffield, Journ. Soc. Chem. Ind. **9.** 455. 1890.

2) Phot. Journ. **44.** 291. 1904.

Tabelle 8.

Norm des Bromids	log E	Zeit in Minuten 2	3	4	5	6	8	12	∞
0	3,01	1,186	2,01	2,23	—	3,04	3,62	4,02	6,84
$^1/_{200}\,n$	3,01	1,708	1,39	2,06	—	2,904	3,50	3,94	6,84
$^1/_{100}\,n$	3,01	—	1,202	1,89	2,54	2,70	3,39	3,84	6,84
0	2,14	0,673	1,14	1,265	—	1,72	2,08	2,28	3,88
$^1/_{200}\,n$	2,14	0,195	0,52	1,11	—	1,584	1,93	2,20	3,88
$^1/_{100}\,n$	2,14	—	0,33	0,93	1,31	1,48	1,82	2,10	3,88
0	1,36	0,223	0,360	0,40	—	0,54	0,65	0,72	1,225
$^1/_{200}\,n$	1,36	—	—	0,25	—	0,41	0,53	0,64	1,225
$^1/_{100}\,n$	1,36	—	—	0,06	0,224	0,204	0,42	0,54	1,225



Entwicklungsdauer in Minuten { — = log E = 3,01; - - - = log E = 1,36.

Kurve 2.

Einfluß der Entwicklungsdauer mit und ohne Bromid.

× = ohne Bromid, o = $^1/_{200}\,n$ Br, • = $^1/_{50}\,n$ Br.

Aus dieser Tabelle und der Kurve ist die Natur der durch Bromidzusatz hervorgerufenen Verzögerung klar ersichtlich. *Während ohne Bromid jede Dichte gleich von vornherein im geraden Verhältnis wächst, verursacht die Gegenwart von Bromid anfangs eine Induktion oder Verzögerungs-Periode, deren Länge sowohl von der Exposition als auch von der Bromidkonzentration abhängt.* Die Ursache dieser Induktion, die schon in der theoretischen Erörterung auf S. 10 angedeutet ist, hat man sehr wahrscheinlich vor allem in der Zeit zu suchen, die zur ersten Ausscheidung des metallischen Silbers

nötig ist. Die Theorien über den Mechanismus der Entwicklung[1]) haben gewöhnlich angenommen, daß die Reduktion des Silberions zur Bildung einer übersättigten Lösung von metallischem Silber führt, das sich dann örtlich, entsprechend irgendeiner Funktion der Exposition, niederschlägt. Nun wurde in der früheren Erörterung über die Umkehrbarkeit angenommen, daß das Gleichgewicht in Gegenwart von metallischem Silber in fester Form erreicht würde, wobei seine Konzentration in der Lösung dann konstant ist. Wenn aber kein Silber in fester Form vorhanden ist, so kann die Gleichgewichtskonzentration bis zur Erreichung einer metastabilen Grenze überschritten werden. Das Resultat ist dann, daß die umgekehrte Reaktion stark beschleunigt wird, deren Geschwindigkeit durch die Gleichung $-\frac{dx}{dt} = K[Ag.[F'''$. gegeben ist.

Die einzigen quantitativen Versuche, die sich mit der metastabilen Grenze beschäftigen, sind diejenigen von Morse und Pierce[2]) mit Silberchromat in Gelatine; sie fanden, daß die Lösung bis zu 150 mal so viel Silberchromat enthalten kann als eine gesättigte Lösung. Man sieht, wie sehr die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion unter diesen Verhältnissen anwachsen kann.

Die Funktion des „latenten Bildes" bei der Entwicklung.

Nach Wildermanns Untersuchungen über heterogene Systeme ist die Geschwindigkeit der Ausscheidung von metallischem Silber aus einer Lösung gegeben durch $\frac{dx}{dt} = (S + K)(c - c_0)$, wo S die Oberfläche des gebildeten festen Silbers ist, $c - c_0$ die Differenz zwischen der Konzentration zur Zeit t und nach erreichtem Gleichgewicht, und K eine charakteristische „Instabilitätskonstante", die die Tatsache zum Ausdruck bringt, daß sich Silber schließlich aus seiner übersättigten Lösung in Abwesenheit seiner festen Form absetzt. *Man kann annehmen, daß das photographische latente Bild die Rolle der Instabilitätskonstanten bei der Entwicklung spielt.*

Überdies hat der Verfasser[3]) sowohl durch mikroskopische als auch durch dynamische Versuche gezeigt, daß das Haloid*korn* als

1) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II. 1. S. 1078. 1893; Abegg, Arch. f. wiss. Phot. **1.** 15. 1899; K. Schaum, ebenda **2.** 9. 1800.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **45.** 600. 1904.

3) Proc. Roy. Soc. **76.** 217—234. 1905, deutsch diese Zeitschr. **III.** 354 bis 370. 1905.

Einheit bei der Entwicklung zu betrachten ist, und daß die Entwicklung bei den stärker exponierten Körnern beginnt, d. h. daß sie am reaktionsfähigsten sind. Es ist daher K, die Instäbilitätskonstante, eine stetige Funktion der Exposition. Wir können nun den Entwicklungsvorgang etwas schärfer zeichnen. Zuerst bildet sich eine übersättigte Silberlösung, wobei die Zeit hauptsächlich von chemischen Geschwindigkeiten abhängt. Wenn die Konzentration eine bestimmte Grenze, die von K, und daher auch von der Exposition abhängt, erreicht hat, so schlägt sich metallisches Silber nieder; bei der nun folgenden Verzögerung der entgegengesetzten Reaktion wächst die gesamte chemische Geschwindigkeit stark an, ebenso wie die Geschwindigkeit der Silberausscheidung, da das niedergeschlagene Silber im Sinne der Silberkeimtheorie der Entwicklung autokatalytisch wirkt, *aber nur für das einzelne Korn.* Eine solche Autokatalyse ist bei heterogenen Systemen recht gut bekannt, wie bei der Zersetzung von Thiosulfat[1]) durch Säuren oder bei der thermischen Zersetzung des Antimonwasserstoffs.[2]) Es hat daher den Anschein, als ob die chemische Geschwindigkeit kurz nach der ersten Ausscheidung des metallischen Silbers so beschleunigt würde, daß sie im Verhältnis zur Diffusion des Reduktionsmittels sehr groß wird, so daß in späteren Stufen der Entwicklung die Gegenwart des Bromids nur einen geringen Einfluß hat. Das steht in Einklang mit der Gestalt der Kurven und auch mit der Tatsache,[3]) daß ein Bromidzusatz nach dem Beginn der Entwicklung nur einen sehr geringen Einfluß ausübt. In dieser Periode hängt die Entwicklungsgeschwindigkeit von der Diffusion des Entwicklers zu den vom Licht getroffenen Haloidkörnern ab, ein Prozeß, der durch die Gleichung $\frac{1}{t} \log \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K$ ausgedrückt wird. Man darf bis zu einem gewissen Grade die anfängliche Induktion dadurch berücksichtigen, daß man $\log \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K(t - a)$ schreibt, und wir haben zu finden, wie a, die anfängliche Induktion, von der Exposition und von der Bromidkonzentration abhängt. Das kann man zum Teil durch graphische Extrapolation der Geschwindigkeitskurven nach der Zeitachse tun. Aber abgesehen von der Unsicherheit dieser Vornahme

1) Foussereau, Zitat von Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie. 2. Aufl. II. S. 300.

2) Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **49.** 42. 1904.

3) Phot. Journ. **1904.** 290.

ist in der zweiten, der Royal Society vorgelegten Abhandlung [1]) über die Entwicklung gezeigt worden, daß die „Zeit des Erscheinens“ des Bildes ein Maß für die Entwicklungsgeschwindigkeit in der Anfangsperiode ist, und daß unter bestimmten Bedingungen brauchbare Resultate durch Versuche erhalten werden können. Der Einfluß von Bromid auf die „Zeit des Erscheinens“ ist daher sowohl für verschiedene Expositionen als auch für verschiedene Bromidkonzentrationen experimentell bestimmt worden.

Veränderung der Bromidkonzentration.

Entwickelt in $^1/_{12{,}5}\,n$ Ferrooxalat wie vorher.

Exposition: da ihr Einfluß bei hohen Expositionen verhältnismäßig gering ist, so wurden die Platten mit 300 Kerzen-Meter-Sekunden belichtet. Die zuerst benutzte Platte war eine Wratten-Rapid.

Die Daten für eine Reihe von Versuchen finden sich in der Tabelle 9. Da wir bei der Konstruktion der Kurve einen großen Spielraum berücksichtigt haben, so wurde die „Zeit des Erscheinens“ mit den *Logarithmen* der Bromidkonzentrationen aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Beziehung in weitem Umfang nahezu linear war, bis auf etwa $^1/_{20}\,n$, wobei die Verzögerung dann stark anwuchs. Diese Beziehung kann man zeigen, wenn man $1/T_a = V$ setzt und aus der Formel $V \log_{10} [\mathrm{Br} = A$ die Konstante A berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle 9 verzeichnet.

Ähnliche Resultate wurden an anderen Platten erhalten, und bis aufwärts zu $^1/_{25}\,n$ Bromid scheint die „Zeit des Erscheinens“ eine lineare Funktion der Logarithmen des Bromids zu sein, d. h. $T_a = a \log [\mathrm{Br} + b$, wo a und b Konstanten sind, b von der Exposition abhängt und den Wert von T_a ausdrückt, wenn $[\mathrm{Br} = 0$, und a eine Funktion der Exposition und der Platte ist. Dieses wurde fernerhin in der Weise untersucht, daß der Einfluß des Bromids auf den Wert von T_a für Töne mit wachsender Exposition untersucht wurde. Platten, die im Sensitometer oder hinter einer Intensitätsskala belichtet waren, wurden unter Zusatz steigender Bromidmengen entwickelt und die relativen Zeiten des Erscheinens beobachtet. Hierfür wurde der folgende besondere Apparat benutzt.

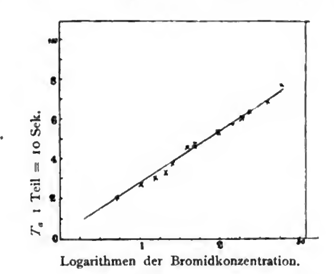
Ein Uhrwerk zog ein Band gleichmäßig unter zwei Federn hinweg, von denen jede eine Linie darauf zeichnen konnte. Jede

1) Proc. Roy. Soc. **76.** 217. 1905, deutsch diese Zeitschr. **III.** 354. 1905.

Tabelle 9.

T_a = Mittelwert in Sekunden.

Konzentration	Log [Br × 10	Δ	T_a	V beob.	V ber.
0 normal	—	—	14,8 Sek.	6,57	—
0,0005 „	0,699	3,23	21,6 „	4,62	5,12
0,0010 „	1,000	3,51	28,5 „	3,51	3,58
0,0015 „	1,176	3,70	31,6 „	3,16	3,05
0,0020 „	1,301	3,90	33,2 „	3,11	2,75
0,0025 „	1,398	3,64	38,5 „	2,60	2,56
0,0040 „	1,602	3,44	46,4 „	2,15	2,23
0,0050 „	1,699	3,50	48,5 „	2,06	2,11
0,0100 „	2,000	3,70	53,5 „	1,87	1,79
0,0150 „	2,176	3,72	58,1 „	1,72	1,65
0,0200 „	2,301	3,80	60,5 „	1,65	1,56
0,0250 „	2,398	3,72	64,5 „	1,55	1,49
0,0400 „	2,602	3,28	79,6 „	1,26	1,38
0,0500 „	2,699	3,25	84,2 „	1,19	1,28
0,1000 „	3,000	—	101,8 „	0,98	—



Kurve 3.
Einfluß des Bromids auf die „Zeit des Erscheinens".

Feder war mit der Armatur eines besonderen, kleinen Elektromagneten, der mit einem Akkumulator in Verbindung stand, verbunden. Der Strom für den einen lief durch eine Uhr, die jede Sekunde einen Kontakt bewirkte, so daß sie auf dem Band die Sekunden markierte. Der Kontakt für den anderen konnte mit Hilfe eines Schlüssels bewirkt werden, der zu der Zeit des Erscheinens eines jeden Tones niedergedrückt wurde. Die Platten wurden in einer Schale entwickelt; diese wurde vor einer Lampe, die möglichst viel gleichmäßiges Rotlicht gab, doch ohne die Platten zum Schleiern zu bringen, in

Bewegung gehalten. Die Versuche waren keineswegs leicht auszuführen und viele Versuche mißlangen. Die Unsicherheit der genauen Zeitbestimmung des Erscheinens wächst beträchtlich, wenn verschiedene Töne unmittelbar nebeneinander liegen und es hat den Anschein, als ob weniger Töne, die teilweise auf der Platte getrennt sind, ein besseres Resultat geben würden. Es wurden Kurven konstruiert, in denen der Wert von T_a gegen die Logarithmen der Exposition aufgetragen wurden. Diese sind den Kurven von Hurter und Driffield ähnlich und zeigen, daß bei normaler Entwicklung die Zeit des Erscheinens umgekehrt proportional der schließlich erreichten Dichte ist (siehe die folgende Tabelle).

Tabelle 10.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Log E . . .	3,31	3,01	2,72	2,42	2,14	1,80	1,575	1,36	1,00
T_a in Sek.	30,1	32,5	45,1	55,3	90,3	115,2	134,9	144,0	160,0
D	1,020	1,00	0,707	0,580	0,350	0,287	0,244	0,215	0,178
$T_a \times D$ . .	30,4	32,5	31,9	22,0	31,4	33,9	33,0	30,9	27,8

Der Einfluß von Bromid wurde von $^1/_{1000}\,n$ bis $^1/_{125}\,n$ untersucht; der Entwickler war $^1/_{25}\,n$ und die Exposition durch eine Intensitätsskala gegeben.

Tabelle 11.

T_a in Sekunden.

Nr.	Log E	n/∞	$n/1000$	$n/500$	$n/250$	$n/125$
1	3,80	12,8	21,6	26,5	31,5	37,9
2	3,46	14,0	22,3	28,8	32,5	39,3
3	3,30	14,7	23,6	30,0	36,5	42,9
4	3,13	17,9	27,8	30,5	41,5	52,4
5	2,79	22,0	30,0	34,5	47,0	60,8
6	2,41	24,8	32,6	39,7	62,0	74,0
7	2,06	27,6	40,2	50,8	79,6	84,2
8	1,72	37,0	57,6	68,7	90,0	107,6
9	1,34	45,0	70,0	79,8	110,3	—

Aus diesen Zahlen wurde die Zeit der Verzögerung erhalten, d. h. T_a für Entwicklung ohne Bromid — T_a für eine n-Bromidlösung. Multipliziert man diesen Wert mit den Logarithmen der Exposition, so erhält man die folgende Tabelle.

Tabelle 12.

$A = T_a \times \log E.$

Nr.	Log E	$n/1000$	$n/500$	$n/250$	$n/125$
1	3,80	33,5	52,0	71,2	95,5
2	3,46	25,3	51,2	66,0	87,5
3	3,30	29,4	50,0	72,0	93,0
4	3,13	31,3	39,8	74,2	108,0
5	2,79	22,3	35,0	69,7	108,2
6	2,41	21,8	34,9	106,8	137,1
7	2,06	26,0	47,4	107,0	116,5
8	1,72	33,7	54,5	91,0	121,0
9	1,34	33,5	45,6	87,2	—
	Mittel:	31,0	45,7	82,6	108,7

Trotz der beträchtlichen Schwankungen, die wahrscheinlich nicht außerhalb der Versuchsfehler liegen, können wir schließen, daß die Verzögerung in weitem Umfange dem Logarithmus der Exposition umgekehrt proportional ist. Früher ist gezeigt worden, daß bei einer einzelnen Exposition die Verzögerung dem Logarithmus der Bromidkonzentration direkt proportional ist. Das fand sich bei der neuen Reihe bestätigt; die hauptsächlichsten Abweichungen kommen bei kleineren Expositionen vor, wo die Fehler am größten sind. Im allgemeinen kann daher die durch Bromidzusatz verursachte Verzögerung ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$T_a = T_a' - T_a = \frac{S(\mathrm{Br})}{S(E)},$$

und in erster Annäherung finden wir:

$$T_a = T_a' - T_a = \frac{c \log [\mathrm{Br}}{\log E}$$

wo c eine Konstante ist und T_a' und T_a die entsprechende „Zeit des Erscheinens" in einem Entwickler mit und ohne Bromid. Die graphische Extrapolation an den Kurven von Tabelle 6 gab Resultate, die hiermit ziemlich gut übereinstimmten, denen indessen nur wenig Gewicht beigelegt werden kann. Die Geschwindigkeitsformel kann daher geschrieben werden:

$$\log \frac{D_\infty}{D_\infty - D} = K(t - t_r) = K\left(t - \frac{c \log [\mathrm{Br}}{\log E}\right);$$

das erklärt die Parallelverschiebung der Expositionskurven und den „Rückgang" des Beharrungsvermögens auf ihren richtigen Wert bei

sehr langer Entwicklung, da t_r beim Anwachsen weniger wichtig wird in dem Maße, als t wächst. Wie aber schon vorher festgestellt wurde, ist eine bessere empirische Formel für die Geschwindigkeit gegeben durch:

$$D = D_x (1 - e^{-Kt}) - \frac{K' [\mathrm{Br}}{t};$$

für $t = \infty$ oder $[\mathrm{Br} = 0$ reduziert sie sich zu $D = D_\infty (1 - e^{-Kt})$ oder:

$$\frac{1}{t} \log \frac{D_x}{D_\infty - D} = K,$$

während wir für die Zeit der Verzögerung t_r, weil $D = 0$ ist, erhalten:

$$D_\infty (1 - e^{-Kt}) = \frac{K' [\mathrm{Br}}{t},$$

woraus folgt:

$$t + K \log t = \frac{K''' \log [\mathrm{Br}}{\log D_x} = \frac{K''' \log [\mathrm{Br}}{\varphi (E)},$$

eine Form, die von der früheren nicht sehr verschieden ist.

Diese Gleichung:

$$D = D_\infty (1 - e^{-Kt}) - \frac{K' [\mathrm{Br}}{t},$$

die wir aus den Daten der Tabellen 6 und 7 erhalten, bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß die Geschwindigkeit beim Beginn durch die umgekehrte Reaktion verzögert wird, daß die Reaktion aber beschleunigt wird, sobald sich metallisches Silber ausgeschieden hat, bis schließlich ihr Verlauf durch die Diffusionsgleichung allein dargestellt wird. Allgemein gesprochen ist das Problem, die Einflüsse der Diffusion und der chemischen Reaktion zu „koppeln".

Tabelle 12.

Nr.	Log E	D_0	ΔD für				
			KBr	NaBr	LiBr	NH_4Br	$^1/_2$ $CdBr_2$
1	1,00	0,020	0,020	0,019	0,020	0,020	0,020
2	1,36	0,080	0,065	0,080	0,080	0,072	0,045
3	1,575	0,175	0,135	0,145	0,130	0,124	0,146
4	1,80	0,326	0,216	0,280	0,290	0,282	0,178
5	2,14	0,520	0,282	0,290	0,295	0,286	0,180
6	2,42	0,722	0,302	0,294	0,310	0,290	0,183
7	2,72	0,930	0,312	0,320	0,318	0,325	0,194
8	3,01	1,099	0,266	0,312	0,320	0,321	0,187
9	3,30	1,312	0,280	0,300	0,300	0,297	0,182
Mittel ΔD für konstante Periode			0,290	0,300	0,303	0,300	0,184

Daß die verzögernde Wirkung dem freien Bromid zuzuschreiben ist, ist nach den folgenden Resultaten wahrscheinlich. Die Platten wurden 3 Minuten lang bei 20^0 in $^1/_{10}n$ Eisenoxalat entwickelt, eine ohne Bromid, die anderen in einer Lösung, die in bezug auf das Bromatom $^1/_{100}n$ war. Man sieht, daß die Bromide des Natriums, Lithiums und Ammoniums praktisch die gleiche Depression geben, daß die des Bromkaliums ein wenig kleiner ist, während Kadmiumbromid bei der gleichen Normalität eine viel kleinere Depression gibt.

Der bedeutend geringere Einfluß, den Kadmiumbromid hervorbringt, ist zweifellos seiner geringeren Ionisation und seiner Neigung, komplexe Ionen, wie $CdBr'$ und $CdBr_4''$ zu bilden, zuzuschreiben.

Die Natur des latenten Bildes.

Obwohl wir in dieser Beziehung keine positiven Beweise beibringen können, so deuten doch beide Teile der vorhergehenden Untersuchung darauf hin, daß die Ansicht, nach der das latente Bild aus metallischem Silber besteht, zu verlassen ist. Zunächst haben die oxydierenden Ferri-Ferrooxalatlösungen, die die Negative bleichten und nicht entwickelten, das latente Bild nicht zerstört, dessen Potential daher von dem des metallischen Silbers sehr verschieden sein muß. Zweitens ist die anfängliche Induktion bei der Entwicklung, die durch den Bromidzusatz so klar zutage tritt, mit dieser Ansicht, die tatsächlich seit den Arbeiten von Luther bereits allgemein verlassen ist, kaum zu vereinbaren.

„Normale“ und „verzögerte“ Entwicklung.

Öfters ist eine etwas unbestimmte Unterscheidung zwischen der „normalen“ und der „verzögerten“ Entwicklung gemacht worden.[1]) Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate gestatten uns, diesen Ausdrücken einen Grad von Bestimmtheit zu geben. Bei der *normalen* Entwicklung ist das Dichtewachstum durch Diffusionsprozesse bedingt; nur die Exposition bestimmt die Zahl der für die Entwicklung brauchbaren Körner, und daher sind die Dichteverhältnisse konstant. Bei der *verzögerten* Entwicklung ist die chemische Geschwindigkeit vergleichbar mit der der Diffusion, oder sie ist noch kleiner; folglich kommt nicht allein die Anzahl, sondern auch die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogensilberkörner in

1) Precht, diese Zeitschr. I. 262. 1901.

Betracht, die für verschiedene Entwicklungsstufen verschiedene Gradationsskalen hervorruft.

Wie bereits früher festgestellt wurde, läßt sich der Gesamteinfluß vom Bromid auf die Expositionskurve nicht durch einen einzigen Ausdruck für das ganze Gebiet darstellen; die beste Annäherung ist, daß $\Delta \log E$ konstant ist, d. h. daß die Kurve parallel der Expositionsachse verschoben ist. Hurter und Driffield stellten die Einwirkung des Lichts auf die Platte durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{I}{\varepsilon}(1 - a)(e^{-Kx} - e^{-Ka})$$

dar, die durch die Integration, wenn wir $i = \frac{\varepsilon}{K(1-a)}$ schreiben, liefert:

$$D = \gamma \log_e \left[p - (p-1)\beta^{\frac{It}{i}}\right],$$

wo p die Opazität der Platte für aktinisches Licht, $\log_e \beta = \frac{-1}{p}$ und $It = E$ die Exposition und schließlich i das *Beharrungsvermögen* ist. Nun stellt diese Gleichung die Reaktion für die normale Entwicklung ziemlich gut dar, versagt aber bei der verzögerten. Der Grund dafür ist die bei ihrer Ableitung gemachte Annahme, daß die Energie, die dazu erforderlich ist, dx entwickelbar zu machen, eine bestimmte ist, d. h. daß die Reaktionsfähigkeit aller Körner dieselbe ist. Stellen wir uns auf den Standpunkt der chemischen Ansicht über das latente Bild, so drückt die Reaktionsfähigkeit eines Kornes den Betrag des Lichteffektes aus, dessen Masse pro Korn zu wachsen fortfährt, wenn die Zahl der zur Entwicklung geeignet gemachten Körner in Übereinstimmung mit obiger Gleichung ein Maximum erreicht hat.

Es zeigt sich, daß die ans Licht gebrachten Erscheinungen bei der Entwicklung vollständig im Einklang stehen mit der „Silberkeimtheorie", die von Ostwald und Abegg vorgeschlagen und von K. Schaum [1]) modifiziert worden ist.[2])

Vielfach ist es bei heterogenen Systemen schwierig, zu entscheiden, ob die Geschwindigkeit diejenige der chemischen Reaktion oder die der Diffusion ist. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß, wenn die Konzentration der als feste Phase vorhandenen Komponente geändert werden kann, oder wenn die Reaktionsprodukte hinzugefügt

1) Arch. wiss. Phot. l. c.

2) Nicht zu verwechseln mit der „Silberkeimtheorie" des latenten Bildes.

werden, und wenn jede von diesen die Geschwindigkeit ändert, daß diese dann zum Teil von der chemischen Reaktion abhängt.

Als ein anderes Beispiel hat der Verfasser kürzlich die Auflösungsgeschwindigkeit von Bromsilber in Gelatine durch Thiosulfat untersucht, und fand, daß sie von der Gegenwart von Bromidionen bis zu $^1/_{10}\, n$ Konzentration gänzlich unbeeinflußt ist. Die Geschwindigkeit hängt gänzlich von der Diffusion des Thiosulfats ab und unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von der Entwicklung.

Die vorstehende Untersuchung ist in manchen Punkten, die hier nicht näher erörtert werden können, für die photographische Praxis von großer Bedeutung. Vom allgemein photochemischen Standpunkt aus ist sie von Interesse, weil sie sich mit der vielfach erörterten Frage nach dem latenten Bild und seiner Funktion bei der Hervorrufung der Entwicklung beschäftigt. Als Studie auf dem Gebiet der chemischen Dynamik hat sie einen interessanten Fall der „Koppelung" der Diffusion mit einer chemischen Reaktion in einem heterogenen System zutage gefördert.

Zum Schluß möchte der Autor Herrn Prof. Sir William Ramsay, K. C. B., F. R. S., für das Interesse, das er der Untersuchung entgegengebracht hat, und für die Durchsicht des Manuskriptes der Abhandlung seinen besten Dank ausdrücken.

London, Chemische Abteilung des University College.

Eine Annäherungsformel für die Abhängigkeit zwischen Beleuchtungshelligkeit und Unterschiedsempfindlichkeit des Auges.

Von Ejnar Hertzsprung.

(Mit 1 Figur.)

A. König[1]) hat ausführliche Messungen über die Empfindlichkeit des Auges für Helligkeitsunterschiede bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten angestellt. König gibt Paare von Flächen-

1) A. König, Experimentelle Untersuchungen über die psychophysische Fundamentalformel in bezug auf den Gesichtssinn. Sitzber. der Berl. Akad. 1888. 917 und 1889. 641.

helligkeiten J_1 und J_2 an, welche als eben merklich verschieden erkannt wurden. Einheit für J war die Helligkeit einer von $^1/_{10}$ qcm schmelzenden Platins aus 1 m Entfernung ⊥ bestrahlten, mit weißem MgO überzogenen Fläche, welche durch eine Pupillenblende von 1 qmm erblickt wurde. Wird das MgO als vollkommen weiß betrachtet, so entspricht die gewählte Einheit bei einem Pupillendurchmesser von 3 mm $2·28 \times 4/9\pi = ·323$ Meter-Hefnerkerzen.

Tabelle 1.

$\log J_1$	$\log J_2$	$\log J_1 - \log J_2$	$^1/_2(\log J_1 + \log J_2)$	$-\log\left(\log \frac{J_1}{J_2}\right)$ obs.	ber.	obs. – ber.
I	II	III	IV	V	VI	VII
6·000	5·985	·0153	5·992	1·816	1·845	–·029
5·699	5·687	·0117	5·693	1·932	1·917	+·015
5·301	5·290	·0115	5·295	1·941	1·997	–·056
5·000	4·992	·0084	4·996	2·076	2·045	+·031
4·699	4·692	·0075	4·695	2·127	2·083	+·044
4·301	4·294	·0075	4·297	2·123	2·117	+·006
4·000	3·992	·0076	3·996	2·120	2·130	–·010
3·699	3·691	·0077	3·695	2·113	2·133	–·020
3·301	3·293	·0079	3·297	2·103	2·121	–·018
3·000	2·993	·0075	2·996	2·128	2·100	+·028
2·699	2·691	·0079	2·695	2·103	2·068	+·035
2·301	2·292	·0088	2·297	2·057	2·009	+·048
2·000	1·987	·0128	1·994	1·893	1·953	–·059
1·699	1·685	·0141	1·692	1·850	1·885	–·035
1·301	1·283	·0177	1·292	1·751	1·780	–·029
1·000	980	·0205	·990	1·689	1·688	+·001
·699	·674	·0250	·686	1·602	1·586	+·016
·301	·262	·0386	·282	1·414	1·432	–·018
·000	– ·051	·0506	– ·025	1·296	1·303	–·007
– ·301	– ·376	·0747	– ·338	1·127	1·160	–·033
– ·699	– ·807	·1079	– ·753	·967	·953	+·014
–1·000	–1·139	·1391	–1·070	·857	·781	+·076
–1·301	–1·472	·1713	–1·387	·766	*·597*	+*·169*
–1·699	–1·928	·2292	–1·814	·640	*·332*	+*·308*

Die Logarithmen der gefundenen Intensitätspaare $\log J_1$ und $\log J_2$ finden sich in den Säulen I und II von Tab. 1. Der Wert $\log J_1 / J_2$ (Säule III) mit $100 / \log e = 230$ multipliziert, gibt dann an, um wie viel Prozent die beiden eben zu unterscheidenden Intensitäten J_1 und J_2 verschieden sind. In Säule IV findet sich der Mittelwert von $\log J_1$ und $\log J_2$, und unter V die Logarithmen der reziproken Werte der Säule III. Die Abhängigkeit zwischen den beiden letztgenannten Werten $^1/_2 \log J_1 J_2$ und $-\log(\log J_1 / J_2)$ ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Punkte an-

nähernd auf einer Parabel liegen, dessen Achse den Ordinaten parallel ist. Dieser Annahme entspricht die folgende Formel:

$$-\log\left(\log\frac{J_1}{J_2}\right) = A + B\,\frac{\log J_1 J_2}{2} + C\left(\frac{\log J_1 J_2}{2}\right)^2,$$

oder mit anderen Konstanten:

$$\frac{1}{\log\frac{J_1}{J_2}} = h e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\frac{\log J_1 J_2}{2} - m}{n}\right)^2}.$$

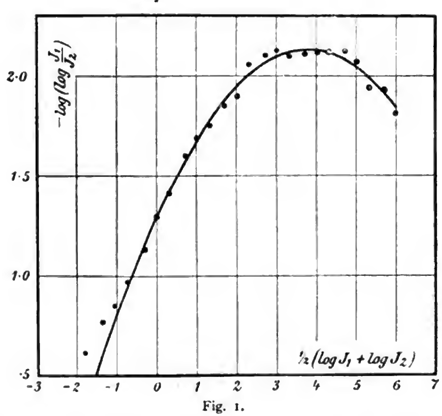


Fig. 1.

Werden die beiden letzten Intensitätspaare der Tab. 1 außer acht gelassen, so findet man nach kl. Q.

$$-\log\left(\log\frac{J_1}{J_2}\right) = 1{\cdot}3138 + {\cdot}43595\left(\frac{\log J_1 J_2}{2}\right) - {\cdot}05796\left(\frac{\log J_1 J_2}{2}\right),$$

oder:

$$\frac{1}{\log\frac{J_1}{J_2}} = 135{\cdot}99\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\frac{\log J_1 J_2}{2} - 3{\cdot}7606}{1{\cdot}9355}\right)^2}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte von $-\log(\log J_1/J_2)$ sind in Säule VI, Tab. 1, angeführt und unter VII die Differenzen beob. — ber. Die Gültigkeit der Formel in der Nähe der Reizschwelle scheint zweifelhaft zu sein.

Definiert man die Empfindungsstärke E so, daß ein eben merkliches ΔJ einem konstanten $\Delta E = 1$ entsprechen soll, so bekommt man:

$$-\log \frac{d \log J}{d E} = 1{\cdot}3138 + {\cdot}43595 \log J - {\cdot}05796 (\log J)^2,$$

und hieraus:

$$E = \frac{1}{n\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\log J} e^{-\left(\frac{\log J - m}{n}\right)^2} d \log J,$$

indem die maximale Empfindung gleich 1 gesetzt wird. In Einheiten gleich dem von A. König als eben merklich bezeichneten Empfindungszuwachs beträgt die maximale Empfindung demnach $135{\cdot}99 \times 1{\cdot}9355 \times \sqrt{2\pi} = c.\,640$.

Tabelle 2.

Empfindung E	Logarithmus der Intensität in Königs Einheiten $\log J$	(Vergl. Tab. 1) $-\log\left(\log \frac{J_1}{J_2}\right)$	Eben merkliche Änderung in Bruchteilen der Intensität $\frac{1}{\log e} \log \frac{J_1}{J_2}$	Meter-Hefnerkerzen bei einem Pupillendurchmesser von 3 mm[1]) $2{\cdot}28 \frac{4}{9\pi} J$
I	II	III	IV	V
·0	$-\infty$	$-\infty$	∞	0
·1	1·280	1·776	·0385	6
·2	2·132	1·978	·0242	40
·3	2·746	2·073	·0195	200
·4	3·252	2·118	·0175	600
·5	3·761	2·134	·0169	2000
·6	4·270	2·118	·0175	6000
·7	4·776	2·073	·0195	20000
·8	5·390	1·978	·0242	80000
·9	6·241	1·776	·0385	600000
1·	∞	$-\infty$	∞	∞

1) Die ⊥ Beleuchtungsstärke der Zenitsonne beträgt etwa 100000 Meter-Hefnerkerzen und die eines trüben Dezemberhimmels auf horizontaler Fläche zur Mittagszeit (L. Weber, Kiel, Wied. Ann. **26.** 374. 1885; Schr. d. Naturw. Ver. f. Schl.-Holst. **10.** 77. 1893; **11.** 48. 1898; **13.** 97. 1905), z. B. 3000 M.H.K. Bei Sonnenuntergang beleuchtet der blaue Himmel eine horizontale Fläche mit etwa 2000 M.H.K. Eine gewöhnliche künstliche Arbeitstischbeleuchtung ist 50 M.H.K. und die kleinste Helligkeit, wobei man Zeitungsdruck eben noch lesen kann, beträgt etwa $^1/_{10}$ M.H.K. Mondschein ist von gleicher Größenordnung, als der letztgenannte Wert. Die Flächenhelligkeit der Zenitsonnenscheibe wird nach dem Obenstehenden gleich $100000/\sin^2 \varrho = c.\,5 \times 10^9$ M.H.K., indem ϱ den angulären Sonnenradius bedeutet.

Bei gleicher optischer Helligkeit fand König (l. c.) für Licht verschiedener Spektralfarbe ($\lambda = \cdot 43 - - \cdot 67\ \mu$) gleiche Unterschiedsempfindlichkeit. Dem entspricht, daß die maximale Empfindung, welche Licht willkürlicher Wellenlänge hervorrufen kann, dieselbe ist.

(Eingegangen am 20. Januar 1906.)

Referate.

Briefkasten.

Wir erhalten folgende Zuschrift:

Im Anschluß an die interessante Arbeit von Sheppard und Mees über die Theorie photographischer Prozesse darf ich vielleicht auf folgendes hinweisen:

Die Theorie der Eisenentwickler (vergl. S. 320ff.) ist erheblich exakter bereits von Luther gegeben worden (s. z. B. Archiv f. wiss. Phot. **2**. 1901. 76), und ich selbst habe zuerst, l. c., die entwickelnden Eigenschaften von Eisenfluorid vorausgesagt, die denn auch bald Lüppo-Cramer daraufhin experimentell festgestellt hat.

Betreffend die Wirkung der Bromide beim Entwicklungsprozess darf ich vielleicht auf meine Ausführungen in Eders Jahrbuch 1904, S. 65 aufmerksam machen.

Die Eisenoxalatkomplexgleichgewichte habe ich mit Schäfer (Diss. Breslau 1905 und Zeitschr. anorg. Chem. **45**. 1905. S. 317ff.) messend verfolgt; wir fanden für die Konstante 0,37 bei 25°, statt, wie Sheppard und Mees (S. 289), 0,8 bei 20°.

Die Differenz scheint mir etwas zu groß, um aus dem Temperaturunterschied erklärbar zu sein. Über die Konstitution des Ferrioxalkomplexes und seine Beständigkeitskonstante, die sich auf einem Umweg messen lassen, haben wir hier noch Untersuchungen im Gange.

R. Abegg.

Mitteilungen aus der Technik.

Leppin & Masche, Berlin SO. Illustr. Katalog. Berichte über Apparate und Anlagen.

Spindler & Hoyer, Göttingen. Preisliste X und XI.

R. Fuchs, Steglitz. Beschreibung des Präzisions-Polarisations-Spektrometers. (C. Leiß, Z. f. Instr. 1905, November,)

Dr. Rudolf Franke & Co., Hannover. Illustr. Katalog über elektrische Apparate.

Albert B. Porter, Chicago. „The Scientific Shop." Verzeichnis von Apparaten nach Fr. Ives, R. W. Wood u. a.

Eine Allgemeine Photographische Ausstellung findet zu Berlin vom 1. Juli bis 1. Oktober 1906 unter dem Ehrenpräsidium des Herzogs Adolf Friedrich von Mecklenburg statt. Satzungen etc. durch Herrn Paul Hanneke, Berlin W 50, Bambergerstr. 41.

Die Firma C. P. Goerz, Friedenau, erhielt auf der Weltausstellung in Lüttich den „Grand Prix". — Die Firma hat u. a. ein neues Objektiv „Alethar" für Reproduktionen hergestellt.

Emil Busch, A.-G., Rathenow. Illustrierter Katalog über Objektive, speziell über das Teleobjektiv Bis-Telar F : 9.

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. Katalog III über Photometrische Apparate (enthält die Grundzüge der theoretischen und praktischen Photochemie). Katalog V über Apparate für Spiegelablesung, Refraktometer u. a.

W. Spörhase, Gießen. Katalog über Präzionswagen und Gewichte.

Gebr. Ruhstrat, Göttingen. Verzeichnis elektrischer Widerstände u. a.

Second American Salon (Amer. Federation of Photogr. Societies, President Curtis Bell, New York, 558 Fifth Avenue). Katalog mit Reproduktionen.

C. A. Steinheil, München. Objektive für Fernphotographie. Illustr. Preisverzeichnis mit ausführlichen Anleitungen zur Fernphotographie. — Ferner: Abgekürzte Preisliste über Instrumente zur Photographie (Objektive, Zubehör, Handkameras). Mit Illustrationen und Reproduktionen.

Dr. Adolf Hesekiel & Co. „Wie stellt man Pigmentbilder her?" Eine ausführliche praktische Anweisung. 50 Pf.

Otto Perutz, München. Prospekt über hochempfindliche orthochromatische Platten („Perorto"-Platten).

Gustav Fritzsche, A.-G., Leipzig-R. „Photo-Neuheiten." Prospekt über Vidil-Films, über Vignetten, Rahmen, Kartons u. a. Wird jedem Interessenten zugestellt.

A. Hilger, London NW. Prospekt über ein Spektroskop zur Wellenlängenmessung mit Konstanterhaltung der Mimimalablenkung.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie zu München. (Direktor G. H. Emmerich) Das 6. Schuljahr begann am 2. Oktober 1905 mit 40 Vollschülern in beiden Abteilungen; in Zukunft werden auch Damen zu viersemestrigen Kursen zugelassen. — Am 10. Oktober begann der Abendunterricht mit 38 Hörern. — Vom 5.—14. April wird der 5. Meisterkursus für Photographen, Lichtdrucker und Reproduktionstechniker abgehalten, der eventuell vom 19.—28. April wiederholt wird. — Der Etat der Anstalt beträgt jetzt 44089,65 Mk. — Der Direktor G. H. Emmerich erhielt das Offizierskreuz des Zivilverdienstordens des Herzogs von Toskana.

Voigtländer & Sohn, Braunschweig. Katalog 7 über lichtstarke Objektive, Kontrastfilter, Kameras etc. Das über 120 S. starke, reich illustrierte Verzeichnis wird gegen 25 Pf. zugesandt; Auszüge gratis.

III. Internationaler Kongreß für medizinische Elektrologie und Radiologie.

Vom 4.—9. September 1906 wird in Mailand der III. Internationale Kongreß für medizinische Elektrologie und Radiologie stattfinden. Generalsekretariat: Prof. Doumer, 57, rue Nicolas-Leblanc, Lille.

VI. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

Unter dem Patronat S. M. des Königs von Italien wird vom 26. April bis 3. Mai 1906 in Rom der VI. Internationale Kongreß für angewandte Chemie stattfinden. Präsident: Prof. Emanuele Paternò; Generalsekretär: Prof. Vittorio Villavecchia. — Der 103 Seiten starken Einladungsschrift entnehmen wir folgende Mitteilungen über

Sektion IX,

Photochemie, Photographie.

Vorsitzender:

G. Pizzighelli, Florenz, Präsident der italienischen photographischen Gesellschaft.

Angemeldete Vorträge:

S. de Prokondine-Gorsky, Petersburg: Über die Photographie in natürlichen Farben.

Derselbe: Die angewandte Photographie in Rußland.

Berichtigungen.

S. 432, Fußnote, Zeile 6 von unten lies s_0 statt s.

S. 440, Tab. 5, Säule VI, lies m_r obs. — m_r ber. statt m_H obs. — m_H ber.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

